ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er MAI 1905,

PRÉSIDENCE DE M. TROOST.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Nouvelles recherches sur la combinaison chimique;* par M. **Berthelot.**

J'ai poursuivi mes expériences relatives à l'influence d'une haute température, suivie d'un refroidissement brusque, sur la combinaison chimique. Je vais m'occuper spécialement de la formation du gaz ammoniac au moyen de ses composants, azote et hydrogène : formation dont on avait admis la réalisation, dans des conditions restées d'ailleurs un peu obscures, au moyen du tube chaud et froid.

Rappelons que toutes mes expériences ont été exécutées à volume sensiblement constant et par conséquent sous une pression croissant avec la température en général, ainsi qu'avec le degré de décomposition des gaz composés en particulier. Aucune trace de mercure n'est introduite dans les tubes, soit avant, soit pendant leur remplissage au moyen des gaz.

Le chauffage du gros tube de terre ou de porcelaine est produit à l'aide d'une large bande de platine, épaisse de $\frac{1}{75}$ de millimètre environ, enroulée en forme d'hélice autour du tube de terre et dans laquelle circule un courant alternatif de 20 à 25 ampères, avec voltage de 80 à 90 volts. Ce gros tube de terre renferme le petit tube de silice, scellé au chalumeau, et enveloppé complètement par une mince feuille de platine, destinée à le préserver du contact du gros tube. Je rappellerai encore que les gaz sont introduits dans le tube de silice sous une pression initiale voisine d'une demi-atmosphère, dans la plupart des cas; tandis que leur pression devient double ou triple de celle de l'atmosphère, au moment où la température est le plus élevée; mais qu'elle est retombée à une demi-atmo-

sphère et au-dessous, lorsqu'on a plongé les tubes tout rouges dans l'eau, ou qu'on les a laissés refroidir lentement dans l'atmosphère et conservés plusieurs heures avant de les ouvrir sur le mercure, afin de recueillir les gaz subsistants. Ces conditions excluent l'hypothèse et la possibilité de toute pénétration directe des gaz atmosphériques au cours des expériences, par fissures ou petits trous, et autrement que par endosmose.

Voici les expériences :

1. *Azote et hydrogène :* $Az + H^3$. — Rapports des volumes employés 1:3. Pression initiale $0^m,382$ (1). — 1300°. 1 heure à température fixe (2).

Refroidissement instantané. — Il ne s'est pas formé la moindre trace de gaz ammoniac, décelable par l'introduction d'une bulle de gaz chlorhydrique. Les parois du tube siliceux n'en retenaient pas davantage, isolable par un lavage acide. Le rapport final en volumes entre les gaz du mélange a été trouvé

$$Az = 42; \qquad H = 78,$$

rapport voisin de 1 à 2; c'est-à-dire que l'hydrogène a disparu en plus forte dose que l'azote.

En somme, d'après les mesures, il y avait perte de 8 volumes d'azote et de 72 volumes d'hydrogène, sans doute par transpiration. L'hydrogène qui sort ainsi du tube doit brûler aussitôt au contact de l'air, et même avant d'avoir traversé complètement la paroi.

2. *Azote et hydrogène.* — Expérience conjuguée. Mêmes rapports : chauffage simultané dans le même tube de terre. Pression initiale $0^m,365$. — 1300°. 1 heure. *Refroidissement lent.*

Nulle trace d'ammoniaque formée.

Rapport final en volumes : $Az = 64$; $H = 121$; voisin de 1:2.

Azote perdu = 11 volumes; $H = 104$.

Ce sont sensiblement les mêmes rapports que dans l'expérience conjuguée avec refroidissement brusque.

Ainsi l'azote et l'hydrogène purs ne se combinent pas dans les conditions précédentes, conditions où n'intervient d'ailleurs aucun corps étranger,

---

(1) Dans toutes les expériences, on a mesuré simultanément la pression atmosphérique, au même moment.

(2) Atteinte seulement au bout d'une première heure de chauffage graduel, dans toutes les expériences.

métal ou autre, susceptible de former des composés azotés ou hydrogénés jouant le rôle d'intermédiaires (catalysateurs).

Comme contrôle, j'ai institué l'expérience réciproque de la décomposition du gaz ammoniac.

3. *Gaz ammoniac pur.* — Ce gaz étant formé avec condensation de moitié, j'ai dû remplir le tube sous une pression initiale moitié moindre, afin que la pression finale, après réaction, pût être la même à peu près que dans les essais précédents.

Pression initiale, $0^m,193$. — 1300°, 1 heure. — Les gaz recueillis sont formés par un mélange d'azote et d'hydrogène, ne renfermant plus aucune trace d'ammoniaque.

Rapports de volume : Azote = 65; hydrogène = 150.

Azote perdu = 13 volumes; H = 84 volumes [par transpiration (1)].

Ce sont à peu près les mêmes rapports que ci-dessus, l'expérience d'ailleurs n'a pas été simultanée.

Ces essais confirment la réalité d'une décomposition totale et non réversible de l'azoture d'hydrogène par la chaleur.

Rappelons à cet égard des observations anciennes, faites avec le concours de l'électricité, lesquelles fournissent des résultats différents.

L'hydrogène et l'azote se combinent en effet par l'action de l'électricité silencieuse (effluve), laquelle décompose aussi en sens inverse le gaz ammoniac. Les deux phénomènes contraires, provoqués à froid dans des conditions d'effluve aussi semblables que possible, aboutissent à un même équilibre, dans lequel 3 centièmes des gaz composants sont combinés, d'après mes anciennes expériences (2).

En faisant traverser les gaz composants par une série d'étincelles électriques, on observe facilement des traces de combinaison, susceptibles d'être constatées en accumulant les effets par l'absorption des produits au moyen d'un acide : expérience déjà relatée dans les anciennes éditions du *Traité élémentaire de Chimie* de Regnault. A l'époque de ses essais exécutés avec le tube chaud et froid, H. Deville expliquait ce résultat par la haute température de l'étincelle et le refroidissement brusque des produits, c'est-à-dire par des conditions calorifiques. En réalité, on obtient ainsi le résidu

(1) Une partie de ces pertes pourrait être attribuée à une transpiration du gaz ammoniac lui-même. Cependant celle-ci n'a pas été sensible au-dessous de 1000° (comme il sera dit plus loin), dans des conditions semblables de durée et d'épaisseur des vases.

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 375.

d'une action d'effluve, exercée autour de l'étincelle dans la région refroidie; action semblable à celle qu'on réalise à froid. Dans tous ces effets d'effluve interviennent des phénomènes attribuables à ce que l'on appelait autrefois la charge électrique des gaz, qui se traduit dans le langage d'aujourd'hui par leur ionisation.

J'ai cru utile de vérifier par des expériences directes l'influence du refroidissement brusque sur un mélange d'azote, d'hydrogène et de gaz chlorhydrique : dans la pensée que cet acide pourrait exercer une influence déterminante sur la combinaison, ainsi qu'on en connaît de nombreux exemples parmi les phénomènes attribués aux affinités prédisposantes ou à l'état naissant; c'est-à-dire déterminés, suivant mon interprétation générale et précise, par le concours d'une énergie supplémentaire, résultant de la combinaison de l'acide avec la base qui tend à se former. Voici ces nouveaux essais.

4. *Azote, hydrogène et gaz chlorhydrique, dans les rapports de volume* $Az + H^3 + HCl$. — Pression initiale $0^m,3685$. — 1300°, 1 heure. *Refroidissement instantané.*

On retrouve le gaz chlorhydrique [1] et les deux autres composants : azote = 48^{vol}; hydrogène = 123^{vol}.

La perte relative sur l'hydrogène est supérieure à la perte sur l'azote transpiré, comme plus haut.

Quant au chlorhydrate d'ammoniaque qui aurait pu se former, il devrait exister condensé aux parois intérieures du tube; mais on n'en a retrouvé aucune trace. L'eau de lavage ne précipite même pas l'azotate d'argent.

5. Même expérience. *Refroidissement lent :*

$$\text{Azote final} = 47^{vol}; \qquad H = 108^{vol}.$$

Pas trace de chlorhydrate d'ammoniaque.

6. *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Expérience de contrôle. On a pesé un poids convenable de ce sel, on l'a introduit dans une ampoule où l'on a fait le vide complet avec la trompe à mercure. — 1300°. 1 heure.

Le sel a complètement disparu; les gaz recueillis renferment du gaz

---

(1) Son dosage exact n'est guère possible dans ces conditions, en raison des traces d'humidité que renferme le mercure de la cuve sur laquelle on récolte les gaz, après l'expérience. Il faudrait opérer sur du mercure séché spécialement; ce qui complique les essais.

chlorhydrique, plus

$$\text{Azote} = 33^{\text{vol}}, \qquad H = 64^{\text{vol}}.$$

L'azote correspondant au poids du sel employé était presque intégralement conservé, tandis qu'un tiers de l'hydrogène avait transpiré.

En tout cas, il ne subsiste aucune trace de chlorhydrate d'ammoniaque dans le tube.

J'ai encore fait les expériences suivantes, destinées à vérifier la stabilité du gaz chlorhydrique pur et celle du gaz ammoniac, à différentes températures.

7. *Acide chlorhydrique gazeux.* — Pression initiale : $0^{m},356$. — 1300°. 1 heure; *refroidissement brusque.*

On n'observe ensuite aucun gaz qui attaque le mercure, au moment où le tube est ouvert sur la cuve. Les gaz recueillis sont dissous par une petite quantité d'eau, sauf une bulle de $0^{cm^3},03$, laquelle ne renferme pas d'hydrogène (d'après combustion eudiométrique). Ce résidu est attribuable à une légère pénétration d'azote extérieur.

8. *Acide chlorhydrique gazeux.* — Pression initiale : $0^{m},3726$. Le petit tube de silice, entouré d'une feuille de platine, a été placé dans un gros tube de porcelaine vernie. On fait circuler dans le gros tube environnant un courant lent d'air, que l'on dirige ensuite à travers un petit récipient contenant quelques centimètres cubes d'azotate d'argent étendu, afin de constater la transpiration des moindres traces de gaz chlorhydrique. On a maintenu successivement les températures que voici :

600°, 1 heure; 1000°, 1 heure; 1300°, 50 minutes.

Jusque-là on n'a pas constaté de transpiration appréciable de gaz chlorhydrique.

On ouvre alors le tube de silice sur le mercure et l'on y introduit quelques gouttes d'eau, qui dissolvent entièrement le gaz intérieur : ce qui montre qu'il n'était pas décomposé, ou plutôt qu'il n'avait pas perdu au cours de l'expérience l'un de ses composants en proportion supérieure à l'autre.

9. Même expérience, portée à une température plus haute. Pression initiale $0^{m},381$. On met 1 heure 30 minutes pour élever la température jusqu'à 1400°. Le gaz ne transpire pas encore.

Puis on passe de 1400° à 1500° en 20 minutes. On commence à apercevoir un louche dans l'azotate d'argent.

1500°, 25 minutes. Le louche s'accuse de plus en plus.

Mais à ce moment le tube ramolli se gonfle et fait explosion. Ainsi la perméabilité n'a commencé à être sensible, pour une durée de quelques minutes, qu'entre 1400°-1500°.

10. *Stabilité relative du gaz ammoniac*, AzH^3. — Pression initiale $0^m,665$. 600°, 1 heure.

Gaz initial, mesuré à la pression ordinaire : $2^{cm^3},16$.

Gaz final, aux mêmes pression et température : $2^{cm^3},28$.

AzH^3	2,04
Az libre	0,06
H libre	0,18

D'après le dosage total, l'azote initial du système subsiste, ainsi que l'hydrogène; c'est-à-dire qu'aucune transpiration n'a eu lieu.

Cependant, il y a eu décomposition partielle : soit 5,5 centièmes du gaz initial. L'azote et l'hydrogène produits étaient dans les rapports de 1 : 3.

Cette décomposition se serait poursuivie, en prolongeant l'expérience.

11. *Gaz ammoniac*, AzH^3. — Pression initiale $0^m,378$. 800°, 1 heure. Refroidissement lent. Décomposition partielle, ayant fourni

Az	0,23
H	0,70

Ce sont les rapports 1 : 3; c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu transpiration spéciale d'hydrogène.

La dose d'ammoniac décomposé est des 9,5 centièmes du gaz primitif.

12. *Expérience semblable à* 800°, 1 heure. — Mêmes rapports observés entre l'hydrogène et l'azote. Dose décomposée : 10,0 centièmes; ce qui concorde.

Il résulte de ces expériences que la décomposition du gaz ammoniac commence déjà vers le rouge sombre.

Elle s'accélère à 800°; mais elle ne devient totale dans la durée de 1 heure qu'à une température notablement plus haute, telle que 1300°. A ce moment, pour cette durée de temps et à la pression réalisée, il ne subsiste plus aucune trace d'ammoniaque, même en présence du gaz chlorhydrique.

Enfin la transpiration de l'hydrogène, en 1 heure, et avec les épaisseurs des tubes employés ($0^{mm},7$), ne devient sensible que notablement au-dessus de 800°.

Voici maintenant deux expériences conjuguées et simultanées, relatives à une autre combinaison, susceptible cette fois de dissociation réversible, l'hydrogène sulfuré.

13. *Hydrogène sulfuré*, H^2S. — Pression initiale $0^m,3726$. — 1300°, 1 heure. *Refroidissement lent.*

Le gaz recueilli demeure entièrement absorbable par une solution de potasse.

La séparation de l'hydrogène et du soufre, qui a pu avoir lieu à haute température, ne laisse aucune trace permanente, appréciable dans ces conditions.

14. *Hydrogène sulfuré*. — Pression initiale $0^m,366$. — 1300°, 1 heure. *Refroidissement instantané.*

Après action de la potasse sur les gaz, il subsiste cette fois une petite quantité d'hydrogène libre, s'élevant aux 5 centièmes du volume du gaz initial. C'est l'indice d'une dissociation produite à haute température.

On réussit à la constater, même sans ouvrir le tube, en en refroidissant brusquement la pointe seule : il s'y condense un peu de soufre, que le réchauffement de la masse fait ensuite disparaître.

S'il est possible de reconnaître ainsi la dissociation, c'est parce que la vitesse de recombinaison de l'hydrogène et du soufre gazeux est inférieure à celle du refroidissement du système dissocié. Mais on ne tire de là aucune mesure. Celle-ci ne pourrait résulter que d'une propriété établissant l'état actuel de ce gaz à haute température : par exemple une détermination de densité.

L'ensemble des expériences que j'ai publiées dans la présente Note et dans celle du 3 avril 1905 jette, ce semble, une lumière nouvelle sur les rôles comparés de la chaleur et de l'électricité pour déterminer les combinaisons et les décompositions, tant réversibles (dissociation) que non réversibles.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la perméabilité des tubes de silice fondue*; par M. BERTHELOT.

En raison de l'intérêt que présente la perméabilité des parois de silice fondue, il me paraît utile d'appeler l'attention sur les résultats constatés à cet égard dans le cours de mes nouvelles expériences. Je parlerai d'abord de l'hydrogène.

1. Une ampoule renfermant quelques centimètres cubes d'hydrogène pur, scellée sous la pression ordinaire, a été introduite dans le vide d'un baromètre. Un baromètre conjugué, sans ampoule, était juxtaposé sur la même cuve à mercure, dans l'atmosphère du laboratoire. Pendant 18 jours, on n'a pu constater aucune différence entre les deux instruments.

On a enfoncé ensuite verticalement, dans une cuvette profonde de 1^m et remplie de mercure, le baromètre qui contenait l'ampoule, sans la briser; puis on a ouvert, sous le mercure, un petit robinet qui le terminait. On n'a pas recueilli la moindre trace de gaz. L'hydrogène ne transpire donc pas, d'une façon appréciable, dans ces conditions de durée, de température et d'épaisseur de la paroi de silice.

2. D'après les expériences sur la décomposition de l'ammoniaque, citées dans mon autre Note, cette transpiration de l'hydrogène ne paraît pas appréciable, en une heure, aux températures de 600° et 800°; du moins avec les épaisseur ($0^{mm},7$ environ) et constitution physique et chimique des tubes que j'emploie.

Au contraire, à 1300°, la transpiration de l'hydrogène est très manifeste, durant la décomposition du gaz ammoniac et durant celle des carbures d'hydrogène.

3. Celle du gaz chlorhydrique n'a été manifeste qu'au-dessus de 1400°. Celle de l'acide carbonique ne l'était guère à 1300°.

4. La transpiration de l'azote n'est pas non plus sensible à 800°. Elle doit être faible ou nulle à 1000°, d'après les observations thermométriques de MM. Jacquerot et Perrot (*Comptes rendus,* t. CXXXVIII, p. 1032). Mais elle paraît manifeste vers 1300° à 1400°, au bout de quelques heures, et celle de l'oxygène encore davantage, d'après les expériences citées dans l'un de mes précédents Mémoires (*Comptes rendus,* t. CXL, 27 mars 1905, p. 824, 822, etc.).

Il m'a semblé opportun d'exécuter des expériences spéciales sur cette question, ainsi que sur les changements de volume intérieur des tubes de silice, résultant de leur ramollissement calorifique. Voici mes observations :

5. Un tube a été étiré en pointe fine, et le volume de l'air qu'il contenait à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique actuelle, mesuré exactement au moyen de la trompe à mercure, ce qui a fourni $5^{cm^3},45$; volume qui doit être réduit à $5^{cm^3},35$, en en retranchant celui de la partie capillaire, enlevée au chalumeau au moment du scellement : c'est la capacité initiale.

Ce tube ainsi jaugé, sans y introduire de mercure, a été rempli d'air, sous

la pression de $0^m,2815$; puis scellé. Le volume de l'air qu'il contenait alors, réduit à 15° et $0^m,76$, était $1^{cm^3},97$.

On a porté le tube à 1400°, et on l'a maintenu à cette température pendant 1 heure; on l'a laissé refroidir lentement; puis on l'a relié avec la trompe à mercure. On en a cassé la pointe fine, et l'on a évacué et recueilli le gaz restant. Le volume obtenu était, à un état réduit pareil : $1^{cm^3},58$.

D'autre part, on a laissé ensuite rentrer l'air sous la pression atmosphérique actuelle ([1]) dans l'ampoule, et l'on a évacué et recueilli cet air comme plus haut; ce qui a fourni la capacité finale : $6^{cm^3},50$.

La capacité s'était donc accrue de $1^{cm^3},15$; soit d'un cinquième environ, par l'effet du gonflement de la silice ramollie, soumise d'abord vers 1400° à une pression intérieure presque double de celle de l'atmosphère ambiante.

Cependant le volume réduit des gaz inclus avait diminué de $0^{cm^3},39$, c'est-à-dire de 20 centièmes environ; par l'effet de la transpiration provoquée par cet excès de pression, joint avec les actions osmotiques propres de la paroi sur l'azote et l'oxygène intérieurs.

Les gaz recueillis ont été analysés. Ils renfermaient à l'origine :

	cm³
Azote	1,56
Oxygène	0,41
	1,97

A la fin de l'expérience, la proportion centésimale de l'oxygène dans le mélange n'était plus que de 17,7 centièmes, au lieu de 20,8; dose normale dans l'air atmosphérique. On en conclut pour l'état final :

	cm³
Azote	1,30
Oxygène	0,28
	1,58

En somme, supposons le tube porté de 0° à 1400°, en admettant que sa capacité intérieure fût demeurée la même qu'à la température ordinaire, et qu'aucun gaz ne s'en fût échappé; la pression intérieure se serait élevée à $1^{atm},9$; c'est-à-dire à une valeur presque double de la pression atmosphérique exercée sur ses parois. Mais avec les gaz recueillis à la fin et avec la capacité acquise, supposée demeurée constante après refroidissement, la pression intérieure serait voisine de $1^{atm},2$.

(1) Mesurée et sensiblement la même qu'au début.

Dans ces conditions et durant l'espace d'une heure à 1400°, la transpiration de l'azote s'est élevée à $0^{cm^3},26$, soit le sixième de son volume initial, et la transpiration de l'oxygène à $0^{cm^3},13$, soit le tiers environ de son volume initial. On peut remarquer que ces effets sont analogues par leur grandeur relative à ceux qu'exercerait l'action dissolvante de l'eau sur l'air atmosphérique. Sans insister sur ce rapprochement, il est permis d'admettre que, à une haute température, l'oxygène traverse la paroi de silice en proportion notablement plus forte que l'azote; la perméabilité de cette paroi pour l'hydrogène étant d'ailleurs beaucoup plus considérable.

Je recherche en ce moment jusqu'à quel point le verre porté à la température de son ramollissement serait perméable aux gaz : cette question touche à une multitude de problèmes d'analyse chimique et autres d'une grande importance.

Voici quelques observations relatives à la perméabilité du verre. — Avec un verre dur il n'y a ni déformation des vases, ni transpiration de l'air jusqu'à 550°, d'après les mesures prises avec mon petit thermomètre à gaz (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 300), dont le point zéro se retrouve constant. — Avec le verre blanc ordinaire des tubes fermés par un bout, la température de 550° détermine un léger gonflement, sans déperdition sensible d'hydrogène, dans l'espace d'une heure. Mais lorsque la température est portée vers 600°-650°, le tube (rempli à froid sous une pression voisine d'une demi-atmosphère) se gonfle fortement : sa paroi ramollie s'amincit et sa capacité augmente d'un tiers environ. La dose d'hydrogène transpiré s'élève à un sixième environ en 1 heure, ou moins (deux essais). — Je poursuis ces études.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'iodure mercurique sur l'acide sulfurique et sur les sulfates de mercure.* Note de M. **Alfred Ditte.**

J'ai montré en 1878 (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 120) que les acides chlorhydrique et bromhydrique se combinent par simple addition de leurs éléments avec le sulfate de mercure en formant des produits SO^3HgO, HCl; SO^3HgO, HBr volatils sans décomposition et qui peuvent être formés directement par l'union des chlorure et bromure mercuriques avec l'acide sulfurique monohydraté. L'acide iodhydrique ne donne rien d'analogue et l'acide sulfurique ne se combine pas davantage à l'iodure mercurique. Si l'on vient à chauffer le mélange il y a dégagement d'iode et formation de sulfate de mercure; Souville admet l'existence d'un composé $HgOSO^3, 2HgI^2$ que l'eau et la chaleur décomposent (*Journal de*

Phys., t. XXVI, p. 475), mais on n'obtient aucun produit volatil renfermant, avec les éléments de l'acide sulfurique, ceux de l'iodure HgI^2. De même une solution de sulfate mercurique ne dissout que très peu d'iodure et son évaporation laisse une masse jaunâtre hérissée de petits cristaux qui, soumise à l'action de la chaleur, laisse un résidu fixe et dégage de l'iode puis de l'iodure HgI^2. Dans ce cas encore on n'observe pas de combinaison définie d'acide sulfurique et d'iodure, ou de sulfate mercurique avec l'acide iodhydrique.

Lorsqu'on chauffe de l'iodure mercurique avec de l'acide sulfurique monohydraté, cet iodure devient jaune à 126°; vers 200° il commence à se sublimer et il vient se condenser en paillettes jaunes sur les parois du ballon. La température s'élevant davantage, on voit apparaître un peu de vapeurs d'iode qui se condensent au-dessus de l'iodure dans le col du ballon, et quand on laisse refroidir on voit se déposer au bout de quelques jours, quelquefois après quelques heures, des houppes soyeuses d'aiguilles blanches adhérentes aux parois du vase.

La production de l'iode est de nature à surprendre; elle serait toute naturelle si la réaction pouvait donner lieu à de l'acide iodhydrique, que l'acide sulfurique décomposerait aussitôt; mais, dans ces conditions, ce gaz ne peut pas se produire, la réaction :

$$HgI^2 \text{sol} + SO^4H^2 = SO^3HgO + 2HI - 62,1$$

étant fortement endothermique, et elle le serait encore en considérant HgI^2 à l'état de vapeurs. On ne peut pas non plus attribuer la production de l'iode à une dissociation de HgI^2 sous l'influence de la chaleur; j'ai pu constater en effet que cette dissociation ne commence pas avant 300° et que jusqu'à ce degré la vapeur de HgI^2 ne présente pas la moindre coloration violette. Je me suis servi à cet effet d'une ampoule de verre ayant à peu près 150^{cm^3} de capacité, reliée à une autre ampoule de 3^{cm^3} à 4^{cm^3}, rattachée à la première par un tube droit contenant du HgI^2. On chauffe au bain d'huile l'appareil préalablement privé d'air et contenant du HgI^2; l'iodure se vaporise sans se décomposer et remplit les ampoules d'une vapeur qui, jusque vers 300°, ne présente aucune coloration violette. En retirant brusquement l'appareil de l'huile, la vapeur qui remplit les ampoules se condense sur les parois et donne lieu presque instantanément à la formation de cristaux jaunes, qui deviennent rouges en majeure partie au bout de très peu de temps, tandis que les autres, isolés, peuvent rester jaunes et transparents pendant plus de 8 jours. Le poids de l'iodure renfermé dans la

grande ampoule permet de déterminer la tension que possède la vapeur de l'iodure HgI^2 à la température du bain d'huile; j'ai trouvé ainsi pour la valeur de cette tension maximum :

A 195°-200°	1,5 mm	
210	7,2	
230	20,6	
250	55,3	la fusion de l'iodure a lieu à 258°
270	131,9	
308	267,0	

Quand on opère dans un vase ouvert l'action de l'oxygène de l'air peut être représentée par :

$$HgI^2 \text{ sol. j.} + SO^4H^2 + O = SO^4Hg \text{ sol} + H^2O \text{ gaz} + 2I + (q + q_1 - q_2 - 4,7)$$

[q étant la chaleur de dissolution, négligeable, du sulfate de mercure dans l'acide monohydraté qui le dissout à peine; q_1 la chaleur de combinaison, environ $7^{Cal},5$ (6,1 + 1,4), de l'eau vapeur avec SO^4H^2 liquide; q_2 la chaleur de vaporisation de HgI^2 dont on peut ne pas tenir compte tant qu'il y a du HgI^2 solide sur lequel SO^4H^2 peut agir]. Cette réaction serait possible; mais, si l'on élimine l'oxygène en opérant dans un vase entièrement plein d'acide sulfurique et muni d'un tube de dégagement qui lui est soudé, on constate encore que l'iodure, jaune à partir de 126°, n'émet pas de vapeurs sensibles jusqu'aux environs de 200°, mais qu'au-dessus de cette température il commence à dégager un peu d'iode qui, se dissolvant dans l'acide sulfurique, le colore faiblement en violet jusqu'à une hauteur de 2^{cm} à 3^{cm} au-dessus de l'iodure. Vers 230° la coloration violette devient plus intense et l'on voit apparaître quelques rares bulles de gaz sulfureux dont le dégagement devient abondant vers 135°. La couleur de l'iode disparaît par le refroidissement et, au bout de quelques heures ou de quelques jours, il se dépose en houppes d'aiguilles blanches, comme on l'a dit précédemment.

L'action de l'oxygène sur HgI^2 ne saurait du reste expliquer ce dégagement d'acide sulfureux; il tient à ce que l'acide sulfurique monohydraté éprouve sous l'action de la chaleur une dissociation partielle. Déjà vers 260° on observe une formation assez abondante de vapeurs d'anhydride en même temps qu'il se forme de l'acide ordinaire, bouillant à 325°. Or une trace d'anhydride sulfurique suffit pour donner lieu à une action exothermique avec formation d'iode et de gaz sulfureux :

$$HgI^2 \text{ jaune} + 2SO^3 \text{ gaz} = HgO\,SO^3 + SO^2 \text{ gaz} + I + 14^{Cal},6$$

et la petite quantité d'anhydride est reproduite par dissociation à mesure qu'elle disparaît pour provoquer la réaction. Rien n'est plus facile que de constater cette influence de l'acide sulfureux; quand on projette du HgI^2 dans de l'acide de Nordhausen, qui renferme de l'anhydride sulfurique à l'état de dissolution, il devient à froid instantanément noir, et si l'on chauffe doucement, le dégagement d'acide sulfureux commence, pour devenir intense à 100°; de l'iodure se dissout, quelques fumées blanches d'anhydride sulfurique s'échappent en même temps, et l'on obtient une liqueur noire, épaisse, que l'on voit se former également quand on met de l'iode en contact avec de l'acide sulfurique chargé d'anhydride, qui peut en dissoudre des quantités considérables. Sellok (*Deutsch. chemische Gesellschaft*, t. IV, 1871, p. 100) prétend avoir obtenu une combinaison cristallisée SO^3I^2 en même temps qu'il y a oxydation partielle de l'iode. La liqueur sulfurique noire préparée avec HgI^2 donne un précipité rouge de cet iodure, quand on la verse dans l'eau; soumise à l'action de la chaleur elle devient peu à peu incolore; par refroidissement il s'y forme des cristaux blancs de sulfate mercurique pur, et la liqueur mère, abandonnée à elle-même, dépose au bout de 24 heures et pendant plusieurs jours une matière blanche cristallisée qui, après purification sur de la porcelaine poreuse dans l'air sec, contient $HgI^2, 3(SO^3HgO)$. Quand on se sert d'acide sulfurique monohydraté renfermant un peu d'acide de Nordhausen, la réaction est d'autant moins intense que la proportion de cet acide est plus faible.

L'action de HgI^2 sur l'acide sulfurique pur, action qui a lieu non pas à froid, mais seulement au delà de 200°, peut, d'après ce qui précède, être attribuée, dans une certaine limite, à l'oxygène de l'air, quand on opère au contact de l'atmosphère, mais surtout à la présence de petites quantités d'anhydride sulfurique provenant de la dissociation de l'acide monohydraté, et qui le régénère à mesure qu'il disparaît. Il ne se forme pas de combinaison renfermant uniquement les éléments de HgI^2 et ceux de l'acide sulfurique, mais un composé de sulfate et d'iodure mercuriques. Ce corps, après cristallisation dans l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, transparentes, ordinairement groupées en houppes. Soumis à l'action de la chaleur, il fond en un liquide jaune qui, par refroidissement, se prend en une masse blanche formée de fibres rayonnantes. Au contact de l'eau froide, il devient jaune, puis rouge à la surface; l'eau chaude le désagrège en donnant un dépôt d'iodure mercurique, mélangé avec du sulfate tribasique de mercure.

Les combinaisons de sulfate et d'iodure de mercure peuvent, du reste,

s'obtenir directement par l'action des deux sels l'un sur l'autre. Si l'on fait, par exemple, une dissolution de sulfate mercurique dans de l'eau froide renfermant, pour 100^g d'eau, 70^g d'acide sulfurique, liqueur qui dissout fort peu de sulfate, puis qu'on ajoute de l'iodure HgI^2, celui-ci se dissout en quantité assez notable et, au bout de quelques heures, la portion restée non dissoute présente une teinte rouge moins foncée que celle de l'iodure HgI^2; le liquide décanté est alors saturé de nouveau avec du sulfate mercurique et remis avec le précipité dont on voit la teinte s'affaiblir encore. En répétant cette opération plusieurs fois successivement, l'iodure se transforme tout entier en une masse blanche, d'un volume vingt fois supérieur et formée par un réseau de fines aiguilles brillantes. Cette matière, séparée par filtration et séchée sur de la porcelaine poreuse, contient $HgI^2, 4(SO^3HgO)$ et retient, suivant la température, 15^{mol} ou 18^{mol} d'eau. Celle-ci se dégage quand on chauffe, puis il se produit quelques vapeurs d'iodure mercurique, enfin la masse fond, puis elle se décompose entièrement. L'eau détruit ce composé, à chaud comme à froid, en dissolvant de l'acide sulfurique et du sulfate de mercure et laissant un mélange insoluble de sous-sulfate et d'iodure mercuriques.

Un équilibre particulier s'établit dans la solution sulfurique de sulfate de mercure entre le sel double et ses composants. Si l'on met un excès d'iodure en contact à 16° avec une liqueur renfermant 100^g d'eau, 70^g d'acide sulfurique et saturée de sulfate mercurique, quand toute réaction a cessé et que l'équilibre est atteint, la liqueur renferme par litre $26^g,6$ de sulfate mercurique et $3^g,2$ de HgI^2. Si l'on admet que tout celui-ci est combiné, il reste $18^g,2$ de sulfate de mercure libre dans la liqueur qui surnage l'excès de HgI^2, sans pouvoir, à cette température de 16°, se combiner avec lui.

Quand la liqueur est moins riche en acide sulfurique, l'eau décompose le sulfate mercurique en donnant lieu à des produits qui interviennent à leur tour, et l'on voit apparaître le sulfate basique $2SO^3, 3HgO$; une solution contenant 100^g d'eau et 60^g d'acide sulfurique, puis saturée de sulfate de mercure, ne paraît pas attaquer HgI^2 au premier abord; cependant la teinte de celui-ci pâlit au bout de quelques heures et bientôt l'équilibre est atteint. Si alors on décante le liquide, pour le saturer de nouveau avec du sulfate de mercure qui s'y dissout assez peu, puis qu'on le remette en contact avec le précipité, celui-ci se transforme encore par l'agitation; son volume devient au moins dix fois plus considérable et finalement il se change en une bouillie blanche formée d'aiguilles brillantes qui con-

tiennent le HgI^2 combiné à la fois avec les deux sulfates dans un corps de formule $HgI^2(2SO^3, 3HgO), (SO^3HgO), 10H^2O$. Dans des liqueurs encore plus riches en eau, le sulfate neutre ne peut plus exister, et c'est le sulfate basique, $2SO^3, 3HgO$, qu'elles renferment, et dont la solubilité croît avec la quantité d'eau; ce sulfate basique peut aisément se combiner avec HgI^2. Quand on agite ce dernier avec une solution de 40g d'acide sulfurique dans 100g d'eau saturée à froid de sulfate mercurique, celui-ci se dissout en assez grande quantité, puis, au bout de quelques minutes, la liqueur se trouble et dépose, surtout aux points du vase qui ont été frottés, de petits mamelons blancs. En quelques instants le ballon est rempli d'un feutrage de ces cristaux qui, après séchage sur de la porcelaine poreuse, contiennent $2(2SO^3, 3HgO), HgI^2, 10H^2O$. Sous l'action de la chaleur de l'eau se dégage et le sel jaunit légèrement pour redevenir blanc par le refroidissement; à température plus élevée il laisse échapper de l'iodure HgI^2 qui se condense en cristaux jaunes sur les parois du vase. Au contact de l'acide azotique étendu le sel devient rouge en se décomposant à la surface et dans une liqueur plus acide il se dissout lentement à chaud.

Quand la dissolution est formée de 100g d'eau avec 20g d'acide sulfurique, et qu'on la sature de sulfate de mercure, l'iodure se transforme, au bout de quelques instants, en un sel blanc rosé parfaitement cristallisé; ce composé perd de l'eau, comme le précédent, sans fondre quand on le soumet à l'action de la chaleur, puis il dégage de l'iodure mercurique et se décompose ensuite entièrement. Sa composition est exprimée par la formule :

$$3(2SO^3, 3HgO), 2HgI^2, 10H^2O.$$

Enfin, dans une liqueur ne contenant plus que 10g d'acide sulfurique, pour 100g d'eau et saturée de sulfate mercurique, l'iodure se transforme presque instantanément à froid avec augmentation de volume, en un sel blanc tout à fait analogue aux précédents et renfermant $(2SO^3, 3HgO), HgI^2$. Les liqueurs contenant moins de 7g d'acide sulfurique pour 100g d'eau décomposent le sulfate mercurique en sous-sulfate $3HgO, SO^3$ insoluble et n'agissent pas sur l'iodure de mercure, dans ces conditions.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le tremblement de terre du 29 avril.* Note de M. **Mascart.**

Une dépêche de M. Marchand, directeur de l'Observatoire du Pic du Midi, donne sur ce phénomène les renseignements suivants :

« Samedi matin, à $2^h 1^m 20^s$, le sismographe de Bagnères-de-Bigorre marque des vibrations horizontales de $\frac{1}{10}$ de millimètre, venant du Nord-Nord-Est. »

Si l'on compare cette observation avec celle de Grenoble ($1^h 59^m 15^s$), la différence des temps paraît bien correspondre à la transmission des vibrations par le sol.

D'autre part, M. Moureaux a constaté, sur les enregistreurs magnétiques du Val-Joyeux et du Parc Saint-Maur, une perturbation spéciale à 2^h précises.

L'écart de 45 secondes entre cette observation et celle de Grenoble peut s'expliquer, sans doute, par le défaut de réglage ou de pointé des deux appareils et il est probable que la transmission magnétique a été instantanée.

Enfin, les baromètres enregistreurs du Parc Saint-Maur et du Bureau central météorologique indiquent également une secousse, mais le développement des courbes est insuffisant pour qu'il soit possible de déterminer l'heure exactement.

M. **Berthelot** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Traité pratique de Calorimétrie chimique* (2e édition), publié par M. Gauthier-Villars.

Cette édition est augmentée par l'addition d'une première partie, reproduisant divers théorèmes relatifs à l'influence des conditions physiques sur la chaleur dégagée dans les réactions, et mettant en évidence la signification essentiellement expérimentale du principe du travail maximum et ses vérifications, toutes les fois qu'on tient compte uniquement de la chaleur utilisable et que les réactions sont rapportées à des états physiques comparables.

M. **R. Zeiller** dépose sur le Bureau une brochure qu'il a publiée en collaboration avec M. P. Fliche, *Sur une florule portlandienne des environs de Boulogne-sur-Mer.*

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1905.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon* (*Physiologie expérimentale*), *Philipeaux*, *Lallemand*, *Pourat*. — MM. d'Arsonval, Chauveau, Bouchard, Laveran, Roux, Giard, Dastre.

Médaille Arago, *Médaille Lavoisier*, *Médaille Berthelot*, *Prix Trémont*, *Gegner*, *Lannelongue*. — MM. Troost, Poincaré, Darboux, Berthelot, Maurice Levy, Bornet.

Prix Binoux (*Histoire des Sciences*). — MM. Berthelot, Darboux, Bouquet de la Grye, Grandidier, Guyou, Poincaré, de Lapparent.

Prix Wilde. — MM. Berthelot, Maurice Levy, Mascart, Lœwy, Darboux, de Lapparent, Troost.

Prix Saintour. — MM. Berthelot, Poincaré, Darboux, Troost, Gaudry, Mascart, Moissan.

Prix Montyon (*Statistique*). — MM. de Freycinet, Brouardel, Picard (Alfred), Haton de la Goupillière, Laussedat, Carnot, Rouché.

Prix Petit d'Ormoy (*Sciences mathématiques pures ou appliquées*). — MM. Poincaré, Appell, Jordan, Darboux, Picard (Émile), Painlevé, Humbert.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL appelle l'attention de l'Académie sur une brochure de M. J. VILLETTE intitulée : *Les tremblements de terre dans les Ardennes et les régions voisines*. (Présenté par M. de Lapparent.)

PHYSIQUE. — *Sur la triboluminescence de l'acide arsenieux.* Note de M. Guinchant (Extrait) (¹).

I. La luminescence de l'acide arsénieux est due à la rupture et à la transformation des cristaux après leur formation. Elle se produit avec toutes les variétés, à la condition de les dissoudre d'abord en totalité, avant que l'acide se sépare de nouveau en cristaux par l'effet du refroidissement; c'est leur transformation dans la modification cubique qui produit le phénomène.

La lumière produite donne un spectre visible, continu, y compris le rouge, mais dans lequel les radiations jaunes et vertes prédominent.

Ces radiations ont un grand pouvoir photochimique : elles ont fourni en 4 minutes, et à quelques centimètres de distance, l'image d'un écran sur la plaque photographique; leur action est comparable à celle d'un brûleur Bunsen à flamme bleue, placé à 1^m.

La triboluminescence des cristaux isolés, ou en formation dans la dissolution, n'a produit aucune action sur l'électroscope. La lumière émise semble identique à la lumière d'incandescence d'un corps solide; elle a vraisemblablement la même origine.

II. J'ai trouvé une classe nouvelle de réactions luminescentes lors de la réduction des hypochlorites et hypobromites; je signalerai simplement ici les résultats de ces recherches :

1° Quand on verse de l'urine ou de l'urée pure sur un hypochlorite un peu concentré, par exemple l'extrait d'eau de Javelle, le chlorure de chaux, il y a une vive luminescence. Le même fait s'observe dans l'appareil d'Yvon quand on fait un dosage d'urée par un hypobromite alcalin. J'ai obtenu la réaction de luminescence, soit avec l'urée à une concentration quelconque et l'un des composés suivants :

Hypochlorite de soude,	Hypobromite de soude,
Chlorure de chaux,	Hypobromite de potasse;

soit avec l'hypobromite de soude concentré (28^g de brome dans 44^{cm^3} de lessive de soude à 10^{mol} par litre) et l'un des composés suivants :

Oxamide	Sulfocyanure d'ammonium	Asparagine
Acide urique	Ammoniaque	(très faible)

(¹) La première partie de cette Note a été présentée à l'Académie le 17 avril 1905.

Un grand nombre d'autres composés, de constitution chimique analogue, n'ont donné aucune luminescence bien qu'il y ait souvent réaction vive avec abondant dégagement gazeux.

La lumière émise ne présente aucune propriété spéciale; elle est très pauvre en rayons photochimiques, mais permet néanmoins d'obtenir des images en 15 à 20 minutes.

La cause de l'émission de lumière est la production et la décomposition immédiate de chlorure d'azote.

Cette conclusion résulte des expériences suivantes :

1° Le spectre de luminescence est le même que celui que j'ai observé pendant la décomposition explosive du chlorure d'azote (procédé électrolytique de Kolbe),

2° On peut produire la réaction des hypochlorites sur l'urée en deux phases : production du chlorure d'azote, décomposition explosive de ce corps avec émission de lumière. Si l'on ajoute une solution d'urée à une solution concentrée d'acide hypochloreux (préparé par la méthode de Balard), la réaction est toute différente de celle qu'on observe en présence d'alcalis. Il n'y a d'abord aucune réaction, puis le mélange se trouble après quelques minutes et il se rassemble sur les parois du vase de petites gouttelettes huileuses; ces gouttelettes font explosion avec émission de lumière en présence d'essence de térébenthine. Les alcalis déterminent également la décomposition. La présence d'un excès d'alcali est d'ailleurs nécessaire pour que la décomposition de l'urée par les hypochlorites ou hypobromites donne une effervescence avec production de lumière.

Une solution concentrée d'hypobromite de soude donne encore une luminescence assez vive quand on y projette quelques fragments d'amalgame de sodium. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent s'entourent d'une zone lumineuse. Comme l'hydrogène seul ne donne rien de semblable, je pense que les particules d'amalgame de sodium entraînées par le dégagement gazeux jouent le rôle principal dans cette luminescence.

PHYSIQUE. — *Sur l'impossibilité physique de mettre en évidence le mouvement de translation de la Terre.* Note de M. P. **Langevin**, présentée par M. Mascart.

I. On sait que toutes les expériences tentées pour mettre en évidence le mouvement de translation de la Terre par rapport à l'éther électromagnétique ont donné des résultats négatifs. M. Lorentz a montré récem-

ment [1], en complétant des résultats antérieurs obtenus par lui-même et par M. Larmor [2], que la théorie des électrons *prévoit de manière complète et pour tous les ordres d'approximation* l'impossibilité de mettre en évidence par des mesures statiques, observation de positions d'équilibre ou de franges noires en optique, le mouvement d'ensemble d'un système d'électrons si l'observateur est entraîné avec lui. Le raisonnement suppose que toutes les actions intérieures au système sont d'origine électromagnétique, et démontre que dans ce cas le système entraîné subit dans le sens du mouvement une contraction qui multiplie toute dimension linéaire parallèle au mouvement par $\sqrt{1-\beta^2}$, si β est le rapport de la vitesse d'entraînement à la vitesse de la lumière, les dimensions restant inaltérées dans toute direction perpendiculaire.

L'application de cette théorie au mouvement de la Terre oblige à supposer que les forces élastiques ou de cohésion qui déterminent la configuration des appareils de mesure sont d'origine électromagnétique ou se comportent comme telles, la même conclusion ne s'imposant pas pour la gravitation, qui ne joue aucun rôle appréciable dans les expériences tentées jusqu'ici.

II. Soit qu'on la considère comme une conséquence de l'origine électromagnétique des forces de cohésion ou comme une liaison imposée aux systèmes matériels, la contraction parallèle au mouvement suffit pour expliquer de manière complète le résultat négatif d'une expérience récente de MM. Trouton et Noble [3], d'après laquelle un condensateur plan, chargé électriquement et suspendu à un fil de torsion, conserve une position d'équilibre invariable quand la direction du mouvement de translation de la Terre se déplace par rapport au plan vertical des plateaux. La théorie prévoit que si le condensateur garde une configuration invariable il doit au contraire tendre à s'orienter avec ses plateaux parallèles au mouvement.

Le raisonnement suivant montre que cette tendance disparaît de *manière complète* si l'on admet la contraction de M. Lorentz comme une liaison imposée au système, et permet de localiser *dans le condensateur lui-même*, abstraction faite du système de suspension, la cause compensatrice du couple prévu en l'absence de contraction.

---

(1) H.-A. Lorentz, *Akad. v. Wetensch te Amsterdam*, 23 avril 1904.
(2) J. Larmor, *Aether and Matter*.
(3) Trouton and Noble, *Phil. Trans.*, A, t. CCII 1903, p. 165.

III. Une méthode générale pour résoudre le problème de la Dynamique électromagnétique consiste dans l'application d'un principe analogue à celui d'Hamilton en Mécanique et d'après lequel la manière dont un système électromagnétique évolue entre deux configurations données aux instants t_0 et t_1 est déterminée par la condition que l'intégrale (¹)

$$\int_{t_0}^{t_1} (W_e - W_m)\, dt$$

soit stationnaire pour toute variation virtuelle compatible avec les liaisons, si W_e et W_m sont les énergies électrique et magnétique du système. Pour une configuration d'équilibre, $W_e - W_m$, la *fonction de Lagrange* (²) ne varie pas avec le temps et la condition d'équilibre est simplement que cette quantité soit maximum ou minimum.

L'explication du résultat négatif de MM. Trouton et Noble nécessite que, pour le condensateur considéré, la fonction $L = W_e - W_m$ calculée en tenant compte des liaisons, de la contraction de Lorentz en particulier, soit indépendante de l'orientation des plateaux par rapport à la direction du mouvement d'entraînement.

IV. Si l'on considère un condensateur plan chargé, ou d'une façon plus générale un système électrisé quelconque dont la translation produit un champ magnétique, il est facile de montrer, en calculant les énergies électrique et magnétique, que si l'on suppose ce système contracté dans le rapport $\sqrt{1+\beta}$, la fonction de Lagrange L′, pour le système en mouvement, a pour valeur

$$L' = L\sqrt{1-\beta^2},$$

L étant la fonction de Lagrange pour le système en repos et non contracté. L′ est donc *rigoureusement indépendante* de l'orientation du système, et il ne résulte, par suite du mouvement, aucun couple tendant à orienter le condensateur; l'expérience de MM. Trouton et Noble doit bien donner un résultat négatif à *tous les ordres d'approximation et quel que soit le système employé pour suspendre le condensateur*. La compensation se produit à l'intérieur même du système électrisé supposé soumis à la contraction de Lorentz.

(¹) J. Larmor, *Aether and Matter*.

(²) P. Langevin, *Revue générale des Sciences*, 31 mars 1905. (*Cf.* Max Abraham, *Ann. d. Physik*, t. X, 1903, p. 105.)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés.* Note de M. E. MATHIAS, présentée par M. G. Lippmann.

Dans la théorie des fluides, les physiciens sont divisés sur deux questions : celle de l'*univariance des états saturés en équilibre* et la *question du point critique* proprement dite.

Or, les expériences sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés, dont j'ai eu l'honneur autrefois d'entrenir l'Académie et que j'ai, dans le cas de l'acide carbonique, poussées jusqu'au voisinage immédiat du point critique, ne laissent pas la place au doute quant à l'univariance des états saturés en équilibre. Les adversaires de la théorie classique ont récusé mes expériences en vertu d'un raisonnement que cette Note a pour but de faire tomber.

Rappelons brièvement la méthode. Le gaz liquéfié étant contenu dans un récipient métallique plongé dans l'eau d'un calorimètre, on provoque une vaporisation modérée du liquide et l'on compense, à chaque instant, le refroidissement du calorimètre provenant de la vaporisation par une source de chaleur connue, de manière que la température t du calorimètre reste sensiblement constante. L'expérience terminée, le récipient métallique a perdu un poids π et, toutes corrections faites, on a versé une quantité de chaleur Q dans le calorimètre sans que sa température change. Si δ et δ' sont les densités du liquide et de la vapeur saturée à t, on a

$$\lambda = \frac{Q}{\pi}\,\frac{\delta - \delta'}{\delta}. \tag{1}$$

Sous cette forme, on voit que la chaleur de vaporisation λ est le produit de deux expressions dont la première ne renferme que des mesures indépendantes de toute hypothèse, tandis que la seconde concentre sur elle toutes les objections des adversaires de la théorie classique.

A cause de cela, je considérerai mes expériences comme donnant uniquement l'expression

$$\lambda_0 = \frac{Q}{\pi}, \tag{2}$$

à laquelle je donnerai le nom de *chaleur de vaporisation apparente*. Cette nouvelle grandeur a toujours un sens expérimental, que l'expérience d'écoulement du fluide sans détente sensible soit faite au-dessous du point critique ou même au-dessus, près ou loin de cette température; en outre,

la mesure de λ_0 peut se faire en rapportant la température à une échelle arbitraire, tandis que celle de λ, à cause du facteur $\frac{\delta - \delta'}{\delta}$, exige que la température soit connue d'autant plus exactement qu'on est plus près de la température critique, au-dessous de laquelle on est obligé de rester pour que le facteur en question ait un sens.

Au-dessous de la température critique, l'importance théorique de λ_0 n'est pas inférieure à celle de λ; on a, en effet, d'après la formule de Clapeyron,

$$\lambda = \lambda_0 \frac{\delta - \delta'}{\delta} = AT \frac{\delta - \delta'}{\delta} \frac{dp}{dt} \qquad (T = 273 + t),$$

d'où l'on tire

$$(3) \qquad \lambda_0 = ATu' \frac{dp}{dt} \qquad \left(u' = \frac{1}{\delta'}\right).$$

La formule (3) permet de vérifier avec la chaleur de vaporisation apparente le principe de Carnot, comme la formule de Clapeyron permet la vérification de ce principe sur λ. Comme λ, λ_0 est une fonction toujours décroissante de t; mais à la température critique elle tend vers la valeur finie $(\lambda_0)_c = A\frac{\theta}{\Delta}\left(\frac{dp}{dt}\right)_\theta$. Pour CO^2, on a $(\lambda_0)_c = 25^{Cal},26$.

Si l'on utilise mes expériences sur l'acide carbonique pour la mesure de λ_0, on trouve que cette quantité, à une température donnée, est déterminée, indépendante du remplissage de l'appareil et qu'elle vérifie la relation (3), c'est-à-dire le principe de Carnot : *l'univariance des états saturés en équilibre est démontrée par là d'une façon purement expérimentale* et l'argument des adversaires de la théorie classique (que la mesure de λ est un cercle vicieux, puisqu'on admet par l'emploi du facteur de correction $\frac{\delta - \delta'}{\delta}$ l'univariance des états saturés qu'on veut démontrer) ne porte plus.

L'intérêt du calcul de λ_0 au moyen de mes expériences sur CO^2 provient de ce que j'ai fait plus ou moins involontairement, le 8 et le 12 août 1889, deux expériences *restées inédites*, l'une un peu au-dessus de 31°, l'autre légèrement au-dessous de cette température. Si l'on se rappelle qu'à l'époque où ces mesures ont été faites on admettait 31° pour température critique de l'acide carbonique, on comprendra pourquoi les deux expériences en question n'ont pu être utilisées par moi pour le calcul de λ, tandis qu'elles peuvent l'être aujourd'hui pour le calcul de λ_0, comme le

montre le Tableau suivant qui ne contient que les mesures faites au voisinage immédiat du point critique :

Date de l'expérience.	t.	π (obs.).	π corrigé de l'air renfermé dans CO^2.	Q.	λ_0.
	o	g	g	Cal	Cal
6 août 1889	30,59	4,283	4,251	131,25	30,9
17 août »	30,82	1,503	1,492	27,76	18,6
12 août »	30,968	1,468	1,457	28,8	19,8
8 août »	31,16	1,555	1,543	23,5	15,2

A 30°,59 et au-dessous, les valeurs de λ_0, traduction des valeurs λ, vérifient le principe de Carnot, c'est-à-dire la formule (3). Mais les expériences relatives à 30°,82, 30°,968, 31°,16 donnent nettement des nombres inférieurs à la limite $25^{\text{Cal}},26$. Cela démontre jusqu'à l'évidence qu'à 30°,59 le liquide existe encore en présence de sa vapeur saturée avec ses propriétés régulières, que dès lors le calcul de λ au moyen de la formule (1) est légitime jusqu'à 30°,59, ce qui était démontré surabondamment déjà par la vérification de la formule de Clapeyron à 30°,59 et au-dessous.

Par contre, à 30°,82 et au-dessus, l'état liquide régulier n'existe plus ; la transformation de la phase liquide en phase gazeuse est déjà commencée et d'autant plus avancée que la température est plus élevée et la densité moyenne du remplissage plus faible, ce qui explique le passage de λ_0 au-dessous de la valeur limite $25^{\text{Cal}},26$. Si la diminution de la chaleur de vaporisation apparente observée entre 30°,59 et 31°,16 se poursuit au delà avec la même rapidité, la transformation du liquide en gaz doit être totale à une température à peine supérieure à la température critique vraie ; mais on ne peut l'affirmer, les expériences s'arrêtant à 31°,16. Toutefois on peut affirmer que la mesure purement expérimentale de la chaleur de vaporisation apparente λ_0, telle que mes expériences sur l'acide carbonique la donnent, est capable à elle seule de résoudre le problème du point critique comme celui de l'univariance des états saturés en équilibre, pourvu que les expériences soient continuées au delà de la température critique.

THERMODYNAMIQUE. — *Chaleur dans le déplacement de l'équilibre d'un système capillaire.* Note de M. **Ponsot**, présentée par M. Lippmann.

Soit un système composé d'une masse m d'un corps à l'état liquide en équilibre avec une masse quelconque de sa vapeur. Le tout contenu dans

un vase clos dont la capacité pourra être maintenue constante ou rendue variable par le déplacement d'un piston.

Si ce système n'est soumis à aucune autre action extérieure, la masse du liquide étant invariable, le volume de ce liquide, sa surface ne dépendent que de la température.

Si ce système est soumis à d'autres actions extérieures (champ magnétique, par exemple), on pourra, à température constante, en effectuant des travaux extérieurs, produire des variations de la surface s de la masse liquide et, par suite, lorsqu'on fera varier la température T, il sera possible de conserver à la surface de la masse liquide une grandeur invariable, en effectuant des travaux extérieurs. On aura

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial \varpi r}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial s} + \frac{\partial \varpi r}{\partial s}\right) ds \quad \text{ou} \quad + L\, ds,$$

l'unité de chaleur étant celle équivalente à l'unité de travail.

Les deux principes de la Thermodynamique donnent :

$$(1) \qquad \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \varpi r}{\partial s} - \frac{L}{T} = \frac{\partial}{\partial s}\frac{\partial \varpi r}{\partial T}.$$

La masse liquide peut être au contact de la paroi d'un vase et en contact avec sa vapeur par une surface libre s, alors son volume et cette surface s ne dépendent plus seulement de la température, mais dépendent encore de l'enveloppe.

Je supposerai que le liquide mouille le vase et que la surface libre se trouve dans une partie conique de ce vase; le diamètre étant assez petit, la surface s est une surface de révolution, ayant même axe que celui du cône; sa concavité étant tournée vers la base du cône, le sommet de cette partie conique sera en communication avec un vase cylindrique de très grand diamètre, fermé par un piston mobile A; la masse liquide occupera encore ce vase. La vapeur sera également contenue dans un vase cylindrique également très grand et fermé par un piston B.

Dans ces conditions, l'expérience apprend que la pression p, positive ou négative, exercée par la masse liquide sur l'unité de surface du piston A est différente de la tension f de la vapeur exercée sur le piston B.

A température constante, en faisant varier p et f, et s le système prendra un autre état d'équilibre; si T est variable, on pourra maintenir s constant.

Dans les deux cas, les travaux extérieurs peuvent être exprimés; si V est le volume du liquide, V′ celui de la vapeur, la relation (1) ci-dessus, développée, donne :

$$(2) \qquad \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial V'}{\partial s} - \frac{L}{T} = \frac{\partial p}{\partial s}\frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial s}\frac{\partial V'}{\partial T};$$

or,

$$\frac{\partial V}{\partial s} = \frac{\partial V}{\partial s_p} + \frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial s}; \qquad \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial V}{\partial T_p} + \frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial T}; \qquad \frac{\partial V}{\partial T_p} = -\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial T_V}$$

et l'on a trois égalités semblables concernant V′; en portant les valeurs développées dans la relation (2), on obtient

$$(3) \qquad L = T\left(\frac{\partial p}{\partial T_V}\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{\partial f}{\partial T_{V'}}\frac{\partial V'}{\partial s}\right) + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial V}{\partial s_p} + \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial V'}{\partial s_f}\right).$$

Je suis conduit à considérer dans la variation ds à température constante deux variations successives : 1° une masse de liquide prise sous la pression p est transportée dans le volume compris entre les surfaces s et $s + ds$, tandis que la vapeur comprise entre ces deux surfaces est transportée sous le piston à la pression f; 2° la pression en chaque point du système devient celle qui correspond à l'équilibre de la surface $s + ds$.

La chaleur mise en jeu dans cette deuxième variation est, pour une variation de surface égale à l'unité, représentée par le premier terme du deuxième membre; donc celle correspondant à la première variation, $\mathfrak{L}$, est représentée par le terme suivant.

Première hypothèse. — Soit $\frac{\partial V}{\partial s_p} = -\frac{\partial V'}{\partial s_f} = -\frac{\partial V_1}{\partial s_{pf}}$; dV_1 étant le volume compris entre les surfaces s et $s + ds$; alors $f - p$ représente la pression capillaire $\mathfrak{P}$; et, d'après un théorème de Bertrand,

$$\mathfrak{P}\frac{\partial V_1}{\partial s} = -A, \qquad \text{tension superficielle.}$$

Deuxième hypothèse. — $\frac{\partial V_1}{\partial s}$ indépendant de T; alors on a

$$\mathfrak{L} = -T\frac{\partial A}{\partial T}.$$

C'est la formule classique.

Mais la première hypothèse est la négation des causes qui engendrent les phénomènes capillaires. La tension d'adhérence entre un liquide et un solide ne résulte-t-elle pas de leur attraction et ne doit-elle pas amener dans ce champ d'attraction une variation de la densité du liquide à partir de leur surface de contact?

Si je rappelle que la formule classique a été établie en considérant, pour une masse de liquide, T et s comme deux variables indépendantes normales, ce qui est contraire aux considérations exposées au commencement de cette Note, je conclurai qu'elle est inexacte ainsi que les conséquences qu'on a pu en déduire (1).

CHALEUR. — *Sur la différence de température des corps en contact.* Note de M. E. **Rogovski**, présentée par M. Lippmann.

On peut déduire des Tables données dans une de mes Notes précédentes (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1391-1393) et des observations décrites dans le *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XXXV, p. 238-292, que la différence (le saut) de température (δ) entre la surface des fils d'argent parcourus par des courants électriques et celle de l'eau qui les entoure, augmente avec le flux (q) de chaleur par la surface de séparation, mais elle n'est pas proportionnelle à ce flux. Voici la Table trouvée par l'interpolation graphique pour les fils d'argent pur plongés dans l'eau ayant la vitesse de $57^{cm},1$ par seconde.

Fil de $0^{mm},415$ de diamètre à la température de l'eau = $17°,5$ C.		Fil de $0^{mm},281$ de diamètre à la température de l'eau = $15°,5$ C.		
$q \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2\text{ sec. }1°}$.	δ_1.	$q \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2\text{ sec. }1°}$.	δ_2.	$\frac{\delta_1}{\delta_2}$.
—	—	0,05	0°,40	—
0,1	1°,95	0,1	0,55	3,55
0,5	7,90	0,5	3,00	2,60
1,0	13,20	1,0	6,10	2,16
1,5	17,45	1,5	8,80	1,98
2,0	21,10	2,0	11,25	1,88
2,5	24,40	2,5	13,70	1,78

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1193.

De même pour les fils d'argent non chimiquement pur, à la vitesse du courant d'eau de $37^{cm},1$ par seconde :

Fil de $0^{mm},326$ de diamètre à 20°.	
$q \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2 \text{ sec. } 1^\circ}$.	δ.
0,8	3°,75
1,0	4,7
1,5	6,8
1,65	7,15

Fil de $0^{mm},194$ de diamètre à 16°.	
$q \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2 \text{ sec. } 1^\circ}$.	δ.
1,0	3°,4
2,0	6,5
3,0	9,5
4,0	12,4
5,0	15,3
6,0	17,8
7,0	20,1
8,0	22,6
9,0	24,4

Nous voyons que cette différence ou ce saut dépend de même du diamètre des fils en diminuant avec le diamètre.

Le saut de température (δ) diminue avec la température (t_0) de l'eau ambiante. Pour un fil d'argent non chimiquement pur de diamètre $0^{mm},318$ et à la vitesse de l'eau $37^{cm},1$ par seconde, ce saut, pour les flux de chaleur qui sont égaux à 1, à 1,5 et à $2 \frac{\text{gr. cal.}}{\text{cm}^2 \text{ sec. } 1^\circ}$, a les valeurs suivantes :

	Flux de chaleur t_0.		
	1	1,5	$2 \frac{\text{Gr. cal.}}{\text{cm}^2 \text{ sec. } 1^\circ}$
	ϑ.	ϑ.	ϑ.
11°	4°,46	6°,42	8°,21
22	4,31	6,19	7,89
26	4,25	6,10	7,77
36	4,08	5,85	8,43

Le saut de température dépend de la vitesse du courant d'eau dans lequel sont plongés les fils; il diminue avec la vitesse, comme cela est prouvé par les observations suivantes sur le fil d'argent pur de diamètre $0^{mm},281$, à la température de l'eau, 15°,5, et à la vitesse de l'eau, $57^{cm},1$ ($\vartheta_{57,1}$) et 104^{cm} (ϑ_{104}) par seconde :

q.	$\vartheta_{57,1}$.	ϑ_{104}.	$\frac{\vartheta_{57,1}}{\vartheta_{104}}$.
0,05274	0°,35	0°,20	1,75
0,69200	4,30	3,13	1,37
0,97762	6,00	4,10	1,46
2,53840	13,90	10,25	1,35

De même pour le fil de $0^{mm},415$ de diamètre à la température $17°,5$:

q.	$\vartheta_{57,1}$.	ϑ_{104}.	$\frac{\vartheta_{57,1}}{\vartheta_{104}}$.
0,74160.............	10°,75	10°,30	1,04
2,47605.............	24,30	16,85	1,45

On peut voir que le rapport entre les sauts de température pour les vitesses $57^{cm},1$ et 104^{cm} par seconde ne dépend presque pas du flux de la chaleur.

La température des fils a été déterminée par leur résistance (qui ne surpasse pas 0,035 ohms) à 0°,025 près pour le fil de $0^{mm},281$ de diamètre et à moins de 0°,175 près pour les autres; de même la température de l'eau ambiante a été mesurée à 0°,05 près, par conséquent on ne peut connaître la différence (saut) de température entre les fils et l'eau qu'à 0°,1 près pour le fil de $0^{mm},281$ de diamètre et à 0°,25 près pour les autres (1).

CHIMIE MINÉRALE. — *Preparation des chlorures anhydres des métaux rares.* Note de M. CAMILLE MATIGNON.

J'ai montré qu'il était possible de déshydrater complètement les chlorures hydratés des métaux rares, en opérant dans un courant de gaz chlorhydrique sec, à condition que la température soit maintenue dans des limites bien déterminées (2).

MM. Muthmann et Stuzel (3) ont préparé quelques chlorures anhydres

(1) Je profite de l'occasion pour faire ici une remarque. Dans ma Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 1244-1246) on a pris par erreur, dans les observations de M. Bède, le rayon des tubes pour leur diamètre. Par conséquent, pour l'épaisseur de la couche d'eau supposée adhérente au fil de $0^{mm},415$ de diamètre, au lieu de $0^{mm},0064$, il faut prendre $0^{mm},00168$ et, pour le fil de $0^{mm},281$ de diamètre, au lieu de $0^{mm},00272$, $0^{mm},00095$. Par conséquent, les nombres pour Δt_0 et $\frac{\Delta t_0}{\delta}$ doivent être diminués en les multipliant par 0,26 et 0,35, et la différence δ des températures des fils et de l'eau à la surface de séparation trouvée par calcul ne peut se réduire à plus de 1,5 pour 100 à cause de la formation d'une couche d'eau adhérente.

(2) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, p. 289; t. CXXXIV, p. 427 et 1308.

(3) *Berichte,* t. XXXII, p. 3413.

en transformant d'abord les sulfates en sulfures correspondants, puis ces derniers en chlorures. M. Moissan [1] a montré également que les carbures de terres rares se transformaient en chlorures quand on les chauffait dans un courant de chlore. Enfin M. Bourion et moi [2] avons appliqué notre procédé général de chloruration des composés oxygénés à la transformation des oxydes et sulfates, en opérant dans un courant de chlore mêlé de vapeurs de chlorure de soufre.

La déshydratation dans le gaz chlorhydrique comme la chloruration à partir du soufre et du chlore constituent de bonnes méthodes de préparation, mais elles ont l'inconvénient d'être un peu lentes dans le cas des métaux rares.

On peut préparer rapidement de grandes quantités de ces chlorures en procédant de la façon suivante :

On chauffe, dans un courant de chlore et de gaz chlorhydrique chargé de vapeurs de chlorure de soufre, la matière solide obtenue par évaporation de la solution chlorhydrique des oxydes. Cette évaporation, effectuée au bain de sable vers 130°-140°, fournit une substance qui contient peu d'oxychlorure et dont la composition se rapproche des chlorures monohydratés dont j'ai signalé l'existence. Le départ de la dernière molécule d'eau dans ces conditions est très rapide et la substance ne contient finalement aucune trace d'oxychlorure.

Tous ces chlorures sont d'une sensibilité remarquable à l'action de l'humidité et de l'oxygène; il importe de les fondre dans un courant de chlore ou de gaz chlorhydrique bien sec et bien débarrassé d'air. Par refroidissement, le chlorure se solidifie en se divisant en une masse de cristaux transparents à facettes très brillantes. Ces cristaux ne sont quelquefois réunis à la masse que par une de leurs deux extrémités, le reste du cristal est isolé et nettement formé sur une longueur de plusieurs centimètres.

Ces chlorures fondus se dissolvent dans l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur et en formant une solution très limpide; c'est la meilleure preuve de leur pureté.

Ils ont été tous analysés. Le chlore a été dosé sous la forme ordinaire et le métal sous forme de sulfate anhydre. Ce dernier dosage constitue dans tous les cas un procédé très commode et de grande précision, quand il est convenablement appliqué.

Chlorure de lanthane. — Beaux cristaux transparents incolores.

Chlore.		Lanthane.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
43,5	43,47	56,4	56,53
		56,3	

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 595 et 924.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 631 et 760.

Chlorure de néodyme. — Cristaux transparents rose clair.

Chlore.		Néodyme.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
42,4	42,6	57,3	57,4
		57,3	

Chlorure de praséodyme. — Cristaux transparents vert clair.

Chlore.		Praséodyme.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
43,00	43,11	56,70	56,88
		56,68	

Chlorure de samarium. — Cristaux transparents jaune paille clair.

Chlore.		Samarium.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
41,23	41,52	58,36	58,47
41,30			

Chlorure d'yttrium. — La masse cristalline fondue se présente avec des lamelles transparentes incolores. L'aspect est tout à fait différent des cristaux précédents.

Chlore.		Yttrium.	
Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
54,30	54,61	45,52	45,38
54,27			

En résumé, le mode opératoire indiqué permet de préparer très rapidement et à l'état pur les chlorures anhydres des métaux rares; il a l'avantage de s'appliquer aussi commodément à de faibles qu'à de grandes quantités de matière.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'amidure de cœsium.* Note de M. E. RENGADE, présentée par M. Henri Moissan.

L'étude de l'action de l'oxygène sur le cæsium-ammonium, dont j'espère pouvoir bientôt présenter les résultats à l'Académie, m'a conduit à m'occuper avant tout des réactions secondaires qui pouvaient se produire en même temps : formation d'amidure de cæsium et oxydation possible de cet amidure.

Le cæsium-ammonium, en solution dans l'ammoniac liquide, se décompose en effet spontanément, comme les autres métaux-ammoniums, en amidure, avec dégagement d'hydrogène. Mais cette transformation est très lente, beaucoup plus lente en particulier que celle du cæsium-méthylammonium ([1]). Ainsi, une solution de $0^g,07$ de cæsium dans environ 1^{cm^3} d'ammoniac, maintenue en tube scellé à la température du laboratoire, a mis 35 heures pour se décolorer complètement. La transformation est plus rapide quand on opère avec le métal-ammonium sans excès d'ammoniac. Enfin le cæsium absorbe peu à peu l'ammoniac gazeux même au-dessus de 40°, température à laquelle le métal-ammonium cesse de se former sous la pression atmosphérique ainsi que l'a démontré M. Moissan ([2]). Vers 120° la réaction est terminée après quelques heures.

Si l'on chauffe plus fortement, on arrive à fondre l'amidure, qui dissout l'excès de métal en se colorant en bleu, et dans ces conditions il suffit de quelques minutes pour que la réaction soit complète. Mais le verre est un peu attaqué.

L'amidure qui a servi aux expériences que je vais décrire a été préparé en introduisant le gaz sec dans un tube à robinet, préalablement vidé à la trompe, et contenant le métal fondu, chauffé vers 120° au bain d'huile. Après quelques heures il ne reste qu'une substance absolument blanche. On s'assure d'ailleurs que toute trace de cæsium a disparu en condensant dans le tube de l'ammoniac liquide, qui ne doit plus se colorer en bleu.

L'augmentation de poids du tube, vidé à la trompe, et l'hydrogène recueilli vérifient parfaitement l'équation

$$Cs + NH^3 = CsNH^2 + H.$$

(Augmentation de poids rapportée à l'amidure : 12,20 et 12,11 pour 100; calculé 12,04. Hydrogène recueilli par milliatome de métal : $11^{cm^3},19$ et $11^{cm^3},12$; théorie $11^{cm^3},12$.)

L'amidure de cæsium constitue un solide blanc, très facilement soluble dans l'ammoniac liquide, d'où il cristallise en petits prismes ou lamelles microscopiques. Il fond dans le vide aux environs de 260°.

C'est un corps très oxydable : si on laisse entrer de l'air ou de l'oxygène secs dans le tube où il a été préparé, il jaunit immédiatement en s'échauffant beaucoup, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniac. Les volumes de l'oxygène absorbé et de l'ammoniac dégagé sont dans le rapport de 3 à 2. Mais l'oxydation n'est que superficielle.

Au contraire, si l'on fait arriver l'oxygène au contact de la solution dans l'ammoniac à — 60°, on constate une absorption rapide, en même temps qu'il se forme un précipité insoluble. Quand l'oxygène n'agit plus malgré une agitation énergique, on fait le vide pour extraire les gaz restants. Le contenu du tube, examiné au microscope, est nettement hétérogène : il renferme des bâtonnets blancs translucides, groupés en tous sens, et de tout petits cubes ou octaèdres très limpides. Les premiers cristaux sont

---

([1]) E. Rengade, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 246.

([2]) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1177.

insolubles dans l'ammoniac, tandis que les seconds s'y dissolvent et peuvent être ainsi facilement séparés par décantation. On constate que leur solution aqueuse est sensiblement neutre à la phtaléine, réduit le permanganate acidulé et bleuit l'iodure de potassium amidonné. La partie insoluble dans l'ammoniac est fortement alcaline. D'ailleurs le réactif de Nessler indique l'absence complète d'ammoniaque. L'amidure a donc été totalement oxydé : il s'est produit de l'azotite et de l'hydrate d'oxyde de cœsium d'après l'équation

$$2\,CsNH^2 + O^3 = CsNO^2 + CsOH + NH^3.$$

Cette équation a du reste été vérifiée en mesurant : 1° le volume d'oxygène absorbé; 2° l'augmentation de poids du tube; 3° l'alcalinité de la solution aqueuse; 4° son pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate. Ce dernier est cependant un peu trop faible : cela tient à ce que l'oxydation va, en partie, plus loin; il se produit une petite quantité d'azotate, d'ailleurs assez faible, et que l'on peut estimer colorimétriquement au moyen de la brucine : j'ai trouvé ainsi 7 pour 100 environ du poids de l'azotite : il ne se produit pas d'hypoazotite.

L'anhydride carbonique n'agit pas à la température ordinaire sur l'amidure de cæsium. A chaud il est rapidement absorbé.

L'eau décompose violemment cet amidure. Si la réaction se fait au contact de l'air, il y a déflagration et inflammation. En faisant entrer de l'eau bouillie dans le tube à amidure, vidé à la trompe, on obtient une solution immédiate sans dégagement gazeux. L'alcalinité totale correspond, par millimolécule d'amidure mis en œuvre, à 20^{cm^3} de soude décinormale (trouvé $19^{cm^3},93$), ce qui vérifie l'équation

$$CsNH^2 + H^2O = CsOH + NH^3.$$

En résumé, le cæsium-ammonium se décompose spontanément, mais très lentement, en amidure et hydrogène. La formation d'amidure est beaucoup plus rapide en faisant agir l'ammoniac gazeux sur le métal à 120°. L'amidure formé est décomposable par l'eau en ammoniaque et hydrate d'oxyde de cæsium. Il est très facilement soluble dans l'ammoniac liquide et cette solution absorbe rapidement l'oxygène à froid pour donner de l'hydrate et de l'azotite de cæsium, avec un peu d'azotate.

J'ai vérifié que cette oxydation de la solution ammoniacale d'amidure n'est pas particulière au cæsium : elle se produit également avec l'amidure de potassium. Quant à l'amidure de sodium, l'oxygène est sans action sur lui en présence d'ammoniac liquide, dans lequel il est du reste insoluble.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau réactif du potassium.* Note de **M. Eugenio Piñerua Alvarez**, présentée par M. Ditte.

Le nouveau réactif est une solution à 5 pour 100 (saturée) d'acide naphtol-sulfonate sodique 1, 2, 6 (iconogène)

$$C^{10}H^{5}\begin{cases}NH^{2} & 1,\\ -OH & 2,\\ SO^{3}Na & 6.\end{cases}$$

La dissolution doit se faire au moment de son emploi en utilisant de l'eau distillée bouillie et froide; au besoin, on peut conserver cette dissolution dans des flacons en verre noir pleins et bien bouchés.

La sensibilité de ce réactif est au moins aussi grande que celle du chlorure platinique, il peut être utilisé avec les sels ammoniacaux comme aussi avec les sels magnésiques, quand ces derniers se trouvent mêlés avec les précipités (chlorure) en quantité suffisante pour ne pas devenir précipitables par le carbonate ammonique.

Il est applicable à tout genre de composés potassiques *dont la réaction soit neutre*, y compris l'iodure.

Son usage est par conséquent indiqué dans tous les cas où nous ne pouvons pas employer les réactifs connus jusqu'ici, comme, par exemple : le chlorure platinique, le nitrite cobaltique, sodique, tartrate monosodique, les acides fluosilicique, perchlorique, etc.

Comme réactif microchimique par voie humide, avec formation de cristaux, il est d'une utilité pratique incontestable parce que l'amide naphtol sulfonate potassique 1.2.6 cristallise en grandes et belles lames nacrées, orthorombiques.

Dans les expériences que nous avons réalisées, le sel potassique soumis à l'analyse a été le chlorure pur dissous dans de l'eau distillée en solutions contenant respectivement 10, 5, 2,5, 2 et 1 pour 100 dudit composé halogéné.

Nous avons opéré avec 1^{cm^3} de chacune des solutions et le volume du réactif ajouté a été variable suivant le degré de concentration de ces solutions; les quantités en poids de chlorure et d'amide naphtol-sulfonate sodique se sont toujours trouvées dans le rapport de 1 du premier et 5,5 du second, en agitant avec fréquence le tube d'essai quand les solutions étaient diluées, pour favoriser la formation du précipité qui est blanc,

cristallin, très brillant, d'amide naphtol-sulfonate potassique 1.2.6 peu soluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool absolu.

La réaction n'est pas très rapide : quand les solutions potassiques contiennent 10 ou 5 pour 100 de chlorure, on voit apparaître peu d'instants après le précipité cristallin caractéristique du potassium; si la quantité du composé potassique est comprise entre 5 et 3 pour 100, les cristaux ne se voient clairement à l'œil nu qu'au bout de 10 minutes; les liquides contenant 2,5 ou 2 pour 100 de chlorure exigent peu de temps; et finalement, si nous mêlons 1^{cm^3} de solution potassique à 1 pour 100 avec $0^{cm^3},6$ de solution du réactif et si nous agitons fortement, nous verrons le précipité au bout de quelques heures seulement.

Les solutions de chlorure ammonique ne précipitent pas par l'action de ce réactif et n'empêchent pas non plus la précipitation du potassium dans la dissolution.

Les sels magnésiques (Cl^2Mg), en présence d'une quantité de chlorure ammonique suffisante pour empêcher sa précipitation par le carbonate du même radical, ne donnent aucun précipité quand on ajoute le réactif.

En opérant comme nous l'avons déjà dit tout à l'heure, avec 1^{cm^3} d'une solution contenant 10 pour 100 de chlorure magnésique, 20 pour 100 de chlorure ammonique et 5 pour 100 de chlorure potassique, on ne tarde pas à voir apparaître le précipité caractéristique du potassium dès qu'on y ajoute l'amide naphtol-sulfonate sodique.

Un grand nombre de composés solubles des métaux lourds en dissolution ne précipitent pas avec le nouveau réactif, comme, par exemple, les sels ferriques et manganeux, mais par contre d'autres précipitent, comme, par exemple, les sels de nickel et de cobalt, et le précipité est quelquefois soluble dans un excès de précipitant, comme celui des sels cuivriques (solution verte), tandis que d'autres ne le sont pas, celui de bismuth par exemple.

En conséquence, nous pouvons affirmer que l'étude de l'action qu'exerce l'amide naphtol-sulfonate sodique 1.2.6 sur les sels en général est d'une grande importance en analyse chimique.

BOTANIQUE. — *Sur les conditions de développement du mycélium de la morille.* Note de M. G. **Fron**, présentée par M. Gaston Bonnier.

La culture de la morille préoccupe depuis longtemps les mycologues, et plusieurs procédés ont déjà été indiqués pour provoquer le développement de ce champignon [1]. Les milieux de culture essayés ont toujours été

---

(1) Répin, *Sur la culture de la morille* (*Revue générale des Sciences*, 1901).

constitués par des matières organiques diverses provenant de débris végétaux tels que feuilles décomposées, résidus de pommes ou de poires, déchets industriels de pâtes de bois, etc. Mais nous ne connaissons pas de recherches qui aient été entreprises en vue de déterminer les exigences de ce champignon, à l'exception toutefois des observations de M. Molliard relatives à l'influence des nitrates et des sels ammoniacaux (¹).

La présente Note est l'exposé succinct d'expériences faites en vue d'établir quels sont les éléments hydrocarbonés et minéraux qui sont les plus favorables au développement de la morille. Une fois ces éléments bien déterminés, il nous semble que l'étude de l'évolution complète du champignon, et particulièrement des conditions de formation de l'appareil ascosporé, sera facilitée et pourra être conduite avec plus de méthode.

Pour déterminer l'importance relative des différents éléments examinés, nous nous sommes servi de cultures pures du mycélium, obtenu en partant de la spore et développé sur un substratum quelconque, soit sur des morceaux de carottes stérilisés. Ce mycélium a servi à ensemencer des matras contenant des liquides stérilisés de composition chimique exactement définie. Nous avons fait usage de liquide de Knop et surtout de liquide Raulin chez lequel le sucre candi a été remplacé successivement par les différents sucres à examiner introduits à la dose de 5 pour 100, puis nous avons éliminé un à un les principaux sels afin de préciser le rôle de chacun d'eux. Nos expériences ont porté sur différentes espèces de morilles (*Morchella conica, M. esculenta, M. vulgaris* var. *flava*). Mais nous laissons de côté pour le moment les faibles différences qui se manifestent entre ces espèces.

I. *Modifications dans la nature de l'aliment hydrocarboné.* — Ces modifications correspondent à des différences très apparentes dans le développement du mycélium. En présence de saccharose, de lévulose ou de mannite, le développement est défectueux ou presque nul. Il est abondant et rapide en présence de glucose, de sucre interverti, d'inuline et d'amidon. Nous avons surtout obtenu de bons résultats avec l'inuline, qui provoque un développement rapide du champignon à la surface du liquide de culture. En une huitaine de jours environ, le mycélium couvre toute la surface, s'étendant en profondeur dans le liquide et montant ensuite sur les parois du vase de culture. Des dosages successifs de sucre, faits par prélèvements de liquide, montrent qu'il y a formation de sucre réducteur avec disparition progressive d'inuline. En présence de glucose, le développement, tout en étant abondant, s'est montré moins actif qu'avec l'inuline.

(¹) Molliard, *Sur la forme conidienne de la morille et la formation des sclérotes* (*Revue générale de Botanique*, 1904, et *Comptes rendus*, 25 avril 1905).

II. Parmi les éléments minéraux dont nous avons examiné l'action, nous avons constaté que les sels de fer ainsi que les sels de potasse ne sont pas nécessaires pour la nutrition du champignon. Il convient toutefois d'être réservé à ce point de vue, étant donnée la difficulté que l'on éprouve à garantir l'absence totale de ces éléments dans des liquides de culture contenus dans des vases de verre. D'ailleurs la suppression des sels de potasse amène un état particulier de l'appareil végétatif qui prend une teinte noire plus accentuée que dans les liquides témoins et qui en outre perd toute cohésion et toute solidité, se fragmentant facilement en pelotons mycéliens qui flottent dans le liquide ou qui se fixent contre la paroi du vase comme de jeunes sclérotes.

Les sels de chaux, d'acide phosphorique et d'azote sont nécessaires. Dès qu'on les supprime, le mycélium ne se développe pas ou tout au moins ne tarde pas à s'arrêter.

L'influence des sels de chaux est particulièrement nette : quand on ensemence avec du mycélium de culture un matras dans lequel le liquide est dépourvu de sels de chaux et de magnésie, on n'aperçoit aucun développement se produire ; mais, si l'on vient à ajouter une solution de nitrate de chaux, le mycélium s'étend bientôt sur la surface du liquide qu'il ne tarde pas à recouvrir entièrement.

Les sels de magnésie peuvent remplacer ceux de chaux sans pourtant posséder une action aussi marquée.

III. L'influence de l'alcalinité du milieu de culture a déjà été signalée par M. Répin en 1901. Nous avons constaté en préparant des solutions légèrement acidifiées par de l'acide tartrique, neutres ou basiques, que le mycélium ne peut supporter une acidité même légère. Les meilleures conditions sont réalisées par un liquide neutre ou faiblement alcalin. Quand l'alcalinité dépasse 0,25 pour 100 (en potasse) le développement est arrêté.

En outre, par une culture prolongée dans un même liquide, ce dernier d'abord alcalin devient peu à peu neutre puis légèrement acide. C'est à cet état que nous avons obtenu dans nos cultures la forme conidienne de la morille que M. Molliard a étudiée et décrite en la rattachant au genre *Costantinella* et dont il a pu déterminer les conditions de formation (1).

Il résulte de ces diverses expériences que le mycélium de morille a besoin pour son développement d'une forte alimentation hydrocarbonée et l'inuline ainsi que le glucose et l'amidon lui sont particulièrement favorables.

Il est moins exigeant sous le rapport des principes minéraux, mais réclame néanmoins des phosphates, azotates et sels de chaux ou de magnésie, dans des milieux neutres ou très faiblement alcalins.

---

(1) MOLLIARD, *Comptes rendus*, février 1904.

ÉCONOMIE RURALE. — *L'azotate de calcium (ou nitrate de chaux) en Agriculture.* Note de M. E.-S. **Bellenoux**. (Extrait.)

L'auteur propose de remplacer l'azotate de soude par l'azotate de chaux. Il cite les faits suivants :

1° Deux parcelles de terre, cultivées en pommes de terre, avaient reçu en fumure azotée, l'une du nitrate de soude, l'autre du nitrate de chaux : les tubercules provenant de la fumure au nitrate de chaux fournissaient une richesse en fécule supérieure de 1,80 pour 100 à la teneur en fécule des tubercules produits par la fumure au nitrate de soude.

2° Deux autres parcelles de terre, cultivées en betteraves sucrières, recevaient également la fumure azotée, l'une au nitrate de soude, l'autre au nitrate de chaux ; pour cette dernière parcelle (au nitrate de chaux), la proportion de sucre dans les betteraves était supérieure de 1,37 pour 100 à celle des betteraves cultivées au nitrate de soude.

Ces chiffres ont été pris comme moyenne dans les résultats obtenus pendant plusieurs années consécutives.

Pour préparer l'azotate de calcium (ou nitrate de chaux) qui devrait se substituer à l'emploi du nitrate de soude en Agriculture, l'auteur emploie un moyen très simple et économique, basé sur les principes ou lois chimiques de Berthollet : c'est la réaction de l'azotate de sodium et du chlorure de calcium, cette réaction donnant lieu à une formation d'azotate de calcium (ou nitrate de chaux) et de chlorure de sodium qui se sépare le premier pendant la concentration.

PHYSIOLOGIE. — *Variation de la pression osmotique dans le muscle par la contraction.* Note de M. **Stéphane Leduc**, présentée par M. d'Arsonval.

Le membre postérieur de la Grenouille, détaché d'un coup de ciseau au niveau de l'aine, dépouillé, et plongé pendant 24 heures dans une solution de chlorure de sodium congelant à $-0°,53$, ne change pas de poids; dans vingt expériences, nous n'avons pas constaté une variation dépassant le centième du poids initial. On doit donc admettre que la pression osmotique dans le muscle est égale à celle de la solution, soit à 15°, $6^{atm},655$. Dès que l'on emploie une solution plus concentrée, les muscles diminuent de poids par perte d'eau résultant de l'excès de la pression osmotique dans la solution. Mais si les muscles, immédiatement avant d'être plongés dans la solu-

tion, sont soumis, à l'aide d'un courant électrique, à une série de contractions, leur poids augmente toujours dans la solution de NaCl congelant à — 0°,53. Nous avons régulièrement constaté cette élévation dans plus de soixante expériences.

Par exemple : alors que l'un des membres postérieurs non excité d'une Grenouille conserve un poids invariable dans la solution, l'autre membre du même animal, excité une fois par seconde pendant 5 minutes, augmente de plus d'un dixième, exactement des 0,104 de son poids dans la même solution. Des muscles, ayant subi une excitation de 8 minutes, ont encore augmenté des 0,04 de leur poids dans une solution de NaCl congelant à — 0°,72 et ayant, à 15°, une pression osmotique de $9^{atm},176$.

Dans cinq expériences faites dans une solution de NaCl congelant à — 0°,53, nous avons obtenu les résultats suivants :

Augmentation en fraction du poids initial après 24 heures de séjour dans la solution.

		Muscles excités une fois par seconde pendant		
	Muscles témoins.	2^{sec}.	4^{sec}.	6^{sec}.
	0,00.......	0,026	0,084	0,094
	0,01.......	0,034	0,065	0,093
	0,005......	0,045	0,079	0,097
	0,00.......	0,037	0,070	0,095
	0,00.......	0,032	0,072	0,096
Moyennes....	0,00075....	0,0348	0,074	0,095

En excitant les deux pattes d'une grenouille par un même courant, l'une des pattes étant libre, l'autre tendue par un poids, la patte tendue subit toujours, dans la solution de NaCl congelant à — 0°,53, une augmentation de poids plus grande que la patte libre, et cette augmentation s'accroît avec le poids tenseur.

Il résulte de ces expériences :

1° La contraction musculaire a pour conséquence l'élévation de la pression osmotique dans le muscle;

2° Cette élévation de la pression osmotique intramusculaire, provoquée par la contraction, peut dépasser $2^{atm},521$, $2^{kg},604$ par centimètre carré de surface;

3° L'élévation de la pression osmotique intramusculaire est d'autant plus grande que les excitations sont plus prolongées ou plus fortes;

4° L'élévation de la pression osmotique dans un muscle qui se contracte est, pour les mêmes excitations, d'autant plus grande que la contraction rencontre plus de résistance; en d'autres termes, la pression osmotique s'élève avec le travail accompli par le muscle;

5° Ces changements si considérables de la pression osmotique, dans un muscle qui se contracte, exercent nécessairement une influence prépondérante, sinon unique, sur la production de la fatigue.

PHYSIOLOGIE. — *Variations subies par le glucose, le glycogène, la graisse et les albumines solubles au cours des métamorphoses du Ver à soie.* Note de MM. C. **Vaney** et F. **Maignon**, présentée par M. A. Chauveau.

L'étude physiologique des métamorphoses des Insectes a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux parmi lesquels les plus importants sont ceux de Bataillon (1893) et de Dubois et Couvreur (1901). Dans une première série de recherches nous avons dosé, chaque jour de la métamorphose du Ver à soie, les quantités de glucose, de glycogène, de graisse et de matières albuminoïdes solubles renfermées dans les vers, chrysalides et adultes. Nous avons toujours opéré sur des lots renfermant, autant que possible, un nombre égal de mâles et de femelles. Pour l'étude des variations nous avons établi, d'après nos dosages, d'abord les quantités de substance contenues dans 100^g, puis, par le calcul, nous avons ramené nos résultats à un lot type de dix individus, dont les cocons d'un jour pesaient 22^g,29 et dont nous avons suivi chaque fois les variations de poids.

Sans insister sur les procédés de dosage que nous avons employés, nous indiquerons seulement que, pour le glucose, la défécation du bouillon a été obtenue au moyen de l'azotate mercurique par la méthode de Patein et Dufau, et sa recherche qualitative a été faite au moyen de la phénylhydrazine. Le dosage de cet hydrate de carbone a été effectué au moyen de la liqueur de Fehling (formule de Pasteur), en opérant sur $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de centimètre cube de liqueur après addition de pastilles de potasse caustique pour empêcher la précipitation d'oxydule de cuivre. Nous avons dosé le glycogène au moyen de la méthode Frœnkel-Garnier; pour les graisses, nous avons eu recours à l'épuisement de l'éther et, pour les albumines solubles, nous avons coagulé par la chaleur en présence d'un égal volume d'une solution saturée de sulfate de soude.

En opérant ainsi, nous avons obtenu les résultats résumés dans le tableau suivant :

Age du cocon.	Poids de 10 cocons.	Poids de 10 individus nus.	Quantité de substance contenue dans 10 individus types. Glucose.	Glycogène.	Graisse.	Albumines. solubles.
jours	g	g	cg	g	g	g
1	22,29	21,87	0	0,154	0,706	0,348
2	19,45	18,04	1,84	0,174	0,582	0,541
3	17,91	15,41	0,94	0,117	0,469	0,531
4	16,90	14,05	1,23	0,185	0,608	0,528
5	16,33	13,48	0,68	0,214	0,514	0,459
6	16,11	13,26	1,30	0,203	0,374	0,426
7	15,89	13,04	0,71	0,193	0,401	
8	15,78	12,93	0,36	0,162	0,384	
9	15,67	12,82	1,96	0,145	0,363	
10	15,53	12,68	0,18	0,137	0,379	
11	15,37	12,53	0,58	0,144	0,270	0,376
12	15,23	12,38	0,66	0,142	0,378	
13	15,13	12,28	0,88	0,060	0,343	
14	15,04	12,19	0,45	0,083	0,304	0,263
15	14,75	11,90	0,26	0,089	0,256	
16	14,60	11,75	0,64	0,080	0,224	0,138
17	14,45	11,60	0,73	0,041	0,276	0,094
Adultes accouplés		7,50	0,18	0,068	0,373	0,055
Après accouplement et ponte		3,20		0,034	0,076	

Les nombres du Tableau précédent correspondent à des lots renfermant un nombre égal de mâles et de femelles.

Variation de poids. — Si nous construisons, à l'aide des nombres que nous avons obtenus, la courbe des variations de poids, nous voyons que cette courbe subit une chute rapide tout à fait au début de la chrysalidation, lors de la transformation de la larve en chrysalide; elle se maintient ensuite légèrement et régulièrement inclinée pendant toute la durée moyenne de la métamorphose, du 5e au 17e jour, pour redescendre ensuite rapidement aux approches de l'éclosion, c'est-à-dire au moment de la transformation de la chrysalide en insecte parfait.

Les pertes de poids les plus grandes ont donc lieu au début et à la fin de la nymphose; elles coïncident avec les périodes pendant lesquelles s'opèrent les modifications morphologiques les plus importantes : chrysalidation et éclosion.

Glucose. — Cl. Bernard avait vu que les asticots ne renfermaient pas de

glucose et que cette substance apparaissait pendant le stade chrysalidaire pour se maintenir ensuite chez l'adulte.

Pour Bataillon et Couvreur, la date d'apparition du glucose, chez le ver à soie, serait fixe; elle aurait lieu, dans la larve, vers la fin du filage. Dans cinq séries de recherches portant sur trois années différentes (1902-1903-1904), nous avons déterminé la date d'apparition du glucose et nous avons vu que cette époque est très variable. Tantôt le glucose a apparu au deuxième jour de filage; tantôt, au contraire, vers la fin de la chrysalidation, au quinzième jour et même parfois à la veille de l'éclosion. Dans les expériences résumées dans le Tableau, le glucose a apparu dès le deuxième jour du filage et il s'est maintenu pendant toute la durée de nymphose en présentant de grandes irrégularités.

Glycogène. — L'examen de nos résultats montre une formation brusque de glycogène, dès le début du filage, fait constaté déjà par Bataillon et Couvreur. La richesse en glycogène passe par un maximum qui semble coïncider avec le moment de la transformation du ver en chrysalide. A partir de ce moment le glycogène va sans cesse en diminuant. Il subit une chute rapide immédiatement après ce maximum et une nouvelle baisse à la veille de l'éclosion.

Graisse. — Si nous construisons la courbe de variations de la graisse, nous voyons que, à part quelques oscillations dues à ce que l'on est obligé d'opérer à chaque dosage sur des individus différents, l'allure générale indique une disparition progressive de cette substance au cours de la nymphose. La chute est surtout rapide au début et à la fin de la chrysalidation.

Albumines solubles. — Les chiffres que nous avons obtenus montrent, du premier au deuxième jour du filage, un fort accroissement en albumines solubles; puis, du deuxième jour jusqu'au moment de la chrysalidation, cette teneur reste à peu près stationnaire; à partir de cette époque, on observe une diminution régulière et rapide jusqu'au moment de l'éclosion.

Conclusions. — I. La date d'apparition du glucose au cours de la nymphose est variable; elle peut se présenter depuis le début du filage jusqu'à l'éclosion.

II. L'étude du chimisme des métamorphoses du ver à soie nous montre une formation intense d'albumines solubles et de glycogène pendant le filage et, à partir du moment où la chrysalide est formée, une consommation constante de ces substances. Au début de la nymphose, la production d'albumines solubles et de glycogène surpasse la consommation, tandis qu'après cette période la consommation l'emporte sur l'élaboration.

Pour la graisse, la teneur va en diminuant dès le début; pendant toute la durée de la nymphose, la consommation surpasse toujours l'élaboration.

La chrysalide une fois formée consomme donc parallèlement les trois sortes de réserves : azotées, grasses et hydrocarbonées.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur une combinaison fluorée de la méthémoglobine.* Note de MM. **J. Ville** et **E. Derrien**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note précédente (¹) nous avons signalé la modification que le fluorure de sodium imprime au spectre de la méthémoglobine; ce dernier disparaît pour faire place à une bande d'absorption très foncée et bien délimitée, située à droite de la bande, dans le rouge, de la méthémoglobine. On constate en outre, à l'union du vert et du bleu, l'existence d'une deuxième bande plus large que la précédente mais moins foncée. Nous avons constaté que cette modification spectrale se produit également par l'action d'une solution très diluée d'acide fluorhydrique. Nous avions donc pensé qu'il se forme ainsi une combinaison fluorée de la méthémoglobine. Nous venons de l'obtenir, en effet, à l'état cristallisé.

Pour cela, une solution concentrée de méthémoglobine de cheval est additionnée d'une solution, saturée à froid, de fluorure de sodium, jusqu'à ce qu'un échantillon convenablement dilué ne présente plus le spectre de la méthémoglobine et que la bande dans le rouge (centre à $\lambda = 634$) ait complètement disparu pour faire place à la bande foncée (centre à $\lambda = 612$), qui caractérise surtout la transformation qu'éprouve la méthémoglobine au contact du fluorure. Cette transformation est manifestée par la coloration verdâtre de la mousse que donne l'agitation du liquide; en même temps la liqueur devient dichroïque, offrant une coloration verte en couche mince et rouge pourpre en couche plus épaisse. Finalement on ajoute encore une nouvelle quantité de la solution de fluorure de sodium, la moitié environ de celle déjà employée.

En ajoutant à cette liqueur fluorée le quart de son volume d'alcool à 90°, les deux liquides étant refroidis à 0°, nous n'avons jamais pu observer la formation de cristaux, même en maintenant longtemps la préparation dans un mélange réfrigérant. Au contraire, nous avons obtenu un produit cristallisé en utilisant le sulfate ammonique, préconisé par M. Schulz pour la préparation des cristaux d'oxyhémoglobine. La liqueur fluorée, additionnée de son volume d'une solution saturée à froid de ce sel, donne, si l'on refroidit vers 0°, une cristallisation abondante formée de lamelles rhomboïdales très minces ou de prismes clinorhombiques suivant la concentration et la rapidité de formation de ces cristaux. Ils présentent le dichroïsme observé avec la solution fluorée :

(¹) *Comptes rendus*, t. CXL, p. 743.

les lamelles apparaissent au microscope colorées en vert; les prismes, plus épais, offrent une coloration rouge pourpre.

Les lamelles rhomboïdales, examinées au microspectroscope, présentent le même spectre d'absorption que celui signalé par la liqueur fluorée.

Les cristaux ainsi obtenus, qui se distinguent si nettement des cristaux de la méthémoglobine, sont la forme cristallisée d'une combinaison fluorée de la méthémoglobine. Toutefois cette combinaison est instable; les cristaux ne peuvent être conservés que dans la liqueur où ils ont pris naissance et en présence d'un excès de fluorure de sodium. Lorsqu'on veut les recueillir soit par filtration, soit par centrifugation, ils s'altèrent rapidement; la purée cristalline perd sa couleur rouge pourpre, devient rouge brunâtre et l'on constate au spectroscope leur transformation en méthémoglobine.

Cette combinaison fluorée se forme également par l'action de l'acide fluorhydrique. Lorsque cet acide en solution très étendue (à 1 pour 1000 environ) est ajouté goutte à goutte à une solution de méthémoglobine, en suivant au spectroscope les modifications produites, on constate la disparition du spectre de la méthémoglobine acide, remplacé par celui de la méthémoglobine fluorée.

Le spectre de la méthémoglobine fluorée est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption : l'une, très nette et très foncée, située dans le rouge-orangé, entre C et D, dont le centre est à $\lambda = 612$; la seconde plus large et moins foncée, placée entre C et F, à l'union du vert et du bleu; cette bande d'absorption rappelle la quatrième bande de la méthémoglobine acide, mais elle empiète plus sur le bleu que cette dernière et son centre est à $\lambda = 494$.

Comme l'oxyhémoglobine n'est pas modifiée dans son spectre par le fluorure de sodium, le spectre de la méthémoglobine fluorée, caractérisé par *les deux seules bandes* que nous venons de décrire, nous semble définitivement trancher la question concernant la nature des deux bandes intermédiaires du spectre de la méthémoglobine acide. Il montre, en effet, que ces deux bandes intermédiaires, qui disparaissent lors de la transformation de la méthémoglobine acide en méthémoglobine fluorée, ne sont pas dues, comme l'ont admis certains auteurs, à un reste d'oxyhémoglobine non transformée et qu'elles appartiennent bien à la méthémoglobine acide dont le spectre est réellement constitué par quatre bandes d'absorption.

L'acide fluorhydrique, en solution très diluée, transforme la méthémoglobine alcaline en méthémoglobine fluorée. Cette transformation, au contraire, ne s'observe pas avec le fluorure de sodium. Lorsqu'on ajoute une solution de ce sel à une dissolution

de méthémoglobine alcalinisée par addition de quelques gouttes de soude ou de potasse au dixième, on n'observe aucun changement spécial; le spectre de la méthémoglobine alcaline persiste avec ses trois bandes caractéristiques.

Sous l'influence des alcalis, ainsi que des carbonates et bicarbonates alcalins, la méthémoglobine fluorée est transformée en méthémoglobine alcaline; l'addition modérée d'acide chlorhydrique très dilué régénère la combinaison fluorée de la méthémoglobine.

Si l'on ajoute avec précaution du sulfure ammonique à une solution de méthémoglobine fluorée placée devant la fente du spectroscope, on observe successivement la formation de méthémoglobine alcaline, d'oxyhémoglobine et finalement d'hémoglobine réduite. Cette succession de phénomènes est due à l'action du réducteur sur la méthémoglobine alcaline préalablement formée par l'alcalinité du réactif.

Les sels neutres (chlorure de sodium, sulfate de sodium, sulfate de magnésium, azotate de sodium, etc.) transforment la méthémoglobine fluorée en méthémoglobine acide. C'est ainsi, par exemple, qu'en ajoutant goutte à goutte une solution saturée de chlorure de sodium à une solution de méthémoglobine fluorée, on constate que la bande dans le rouge orangé (centre à $\lambda = 612$) diminue d'intensité en s'élargissant à gauche par suite de la transformation partielle de la méthémoglobine fluorée en méthémoglobine acide, la présence de cette dernière s'accuse de plus en plus, et finalement on observe exclusivement la bande dans le rouge (centre à $\lambda = 634$) avec les autres bandes de la méthémoglobine acide. Cette action des sels neutres semble être due à la formation de sels doubles ou de fluosels avec mise en liberté de méthémoglobine acide.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La philocatalase et l'anticatalase dans les tissus animaux.* Note de M. F. **Battelli** et Mlle L. **Stern**, présentée par M. A. Chauveau.

Les recherches dont nous allons exposer les résultats ont été faites dans le laboratoire de Physiologie de l'Université de Genève.

Nous avons donné le nom d'*anticatalase* (Société de Biologie, 1905) à un ferment ayant la propriété de détruire la catalase en présence de l'oxygène. Il est facile de montrer la présence de ce ferment dans plusieurs tissus animaux, tels que la rate, le foie, le poumon. C'est la rate de bœuf, et surtout celle de cheval, qui nous a semblé contenir une quantité d'anticatalase plus grande que les autres organes.

L'alcool, l'acétone, etc. détruisent presque complètement l'anticatalase; on ne peut donc pas préparer l'anticatalase au moyen de ces réactifs. L'anticatalase est précipitée en totalité par le sulfate d'ammonium à saturation. Après dialyse, à basse température, on retrouve l'anticatalase intacte.

L'anticatalase n'est pas précipitée par l'acide acétique. La rate broyée, traitée par

trois volumes d'une solution d'acide acétique à 1 pour 1000, donne, après filtration, un extrait riche en anticatalase. Par évaporation dans le vide, à une température de 45°, on obtient une solution concentrée d'anticatalase. Cette solution, étant acide, se garde plusieurs jours inaltérée.

Si l'on injecte une solution concentrée d'anticatalase dans les veines d'un chien ou d'un lapin, on constate que l'anticatalase disparaît immédiatement du sang.

Le sérum sanguin possède le pouvoir d'empêcher l'action de l'anticatalase sur la catalase. Les extraits aqueux de muscles, de reins, de cerveau, possèdent de même cette propriété à un haut degré. Si l'on mélange ensemble quelques centimètres cubes d'extrait musculaire, d'une solution d'anticatalase et d'une solution de catalase, et qu'on place le tout à 40°, on constate que la catalase n'est pas détruite par l'anticatalase. Les extraits bouillis perdent cette propriété. L'extrait aqueux des muscles, du cerveau, etc., traité par l'alcool, donne un précipité qui empêche énergiquement l'action de l'anticatalase sur la catalase.

Si l'on ajoute une faible quantité d'extrait musculaire à une grande quantité d'anticatalase, on constate que celle-ci est rapidement détruite à la température de 40°, beaucoup moins vite à 18° et pas du tout à 5°.

Dans plusieurs tissus, de même que dans le sérum sanguin, il existe donc une substance ayant les propriétés d'un ferment et présentant le pouvoir de détruire l'anticatalase, en protégeant ainsi la catalase. Nous proposons de donner à ce ferment le nom de *philocatalase*.

La philocatalase existe aussi dans les organes riches en anticatalase, tels que la rate, le foie, etc., et dans lesquels l'action de ce dernier ferment est prédominante. Pour le montrer il suffit de précipiter l'extrait aqueux de ces organes par l'alcool, qui détruit l'anticatalase et laisse intacte la philocatalase. Nous ne pouvons pas dire si les organes, dans lesquels l'action de la philocatalase est prédominante, contiennent aussi l'anticatalase, car nous n'avons pas encore pu trouver un moyen qui détruise la philocatalase, tout en laissant intacte l'anticatalase.

La philocatalase agit bien en milieu neutre, mais elle n'agit pas en milieu acide. C'est pour cela que l'anticatalase se garde longtemps dans l'extrait de rate acidifié par l'acide acétique, tandis qu'elle disparaît peu à peu dans le même extrait neutralisé.

THÉRAPEUTIQUE. — *Sur l'action de l'acide formique dans les maladies à tremblements*. Note de M. E. Clément, présentée par M. E.-H. Amagat.

Parmi les actions que l'acide formique exerce sur le système musculaire et que nous avons fait connaître (*Comptes rendus*, mars 1904), il en est une très remarquable, c'est celle qu'il a sur le tonus de tous les muscles.

Elle se traduit chez les sujets par une sensation de fermeté des masses musculaires.

Il était tout indiqué de rechercher ce que l'acide formique pouvait produire dans certaines formes de tremblements, où le tonus est affaibli.

Je l'ai administré avec succès dans deux cas de tremblements très intenses, chez une femme de 65 ans et un homme de 72 ans. La première avait son tremblement depuis 10 ans et le second depuis 18 ans.

Ce ne sont pas des tremblements séniles, car le menton, les lèvres, la tête sont immobiles.

Ils disparaissent au repos, ou du moins ils sont très atténués, ce qui les sépare des tremblements parkinsoniens.

Quoique très exagéré dans l'exécution des mouvements volontaires, au point que ces deux malades ne peuvent porter un verre à la bouche qu'en se servant des deux mains, leur tremblement n'a pas le rythme, ni les oscillations de celui de la sclérose en plaques. D'ailleurs tous deux ont la perte des reflexes patellaires.

Dans ces deux cas, l'acide formique, administré à la dose habituelle de 4g de la solution normale, a donné des résultats aussi rapides que surprenants. En deux jours le tremblement a été assez modifié pour que ces malades aient pu boire aisément d'une seule main sans faire répandre un verre à moitié plein.

Les jours suivants l'amélioration s'est accentuée, mais le tremblement n'a pas complètement disparu. Il serait peut-être illusoire de compter sur un succès plus complet, puisque les troubles moteurs sont anciens et datent de 10 et de 18 ans.

Ce qu'il y a de bien établi par ces faits, et bien d'autres analogues, c'est qu'aucun médicament n'agit d'une manière aussi rapide et aussi nette, sur ce trouble de la motilité. L'hyoscyamine, qui est le médicament de choix, ne peut pas entrer en ligne de compte.

Nous ne pouvons encore rien affirmer au sujet de l'action de cet agent dans la maladie de Parkinson.

Il y a lieu d'espérer qu'il donnera des résultats favorables dans la chorée ou dans certaines formes de chorée.

GÉOLOGIE. — *Les régions volcaniques traversées par la Mission saharienne.* Note de MM. F. Foureau et Louis Gentil, présentée par M. A. Lacroix.

Des régions volcaniques ont été traversées ou côtoyées par la Mission saharienne.

Les premiers fragments de roches de cette origine, recueillis par l'un de nous, ont été trouvés au nord du Grand-Erg et dans le Grand-Erg : ce sont des *scories* et des *laves basaltiques* qui proviennent très vraisemblablement du Ahaggar.

Ces données confirment la nature éruptive attribuée par Duveyrier à certaines montagnes de ce massif, de même que des explorations très récentes (lieutenants Guillo-Lohan et Besset) en ont rapporté des *basaltes* et une *phonolite*.

Plus au sud, dans le Tindesset, le Tinezzouatine et au pied méridional de l'escarpement du Tassili, se trouvent, en plusieurs points, des *scories basaltiques* descendues de la crête méridionale du Tassili, dont la structure géologique a déjà été entrevue par Duveyrier.

La partie de l'Adrar formée par les vallées de l'ouad Afara, de l'ouad Affattakha et du bas ouad Tiref, constitue la région volcanique la plus intéressante qui ait été traversée par la Mission. On y rencontre des *basaltes*, des *phonolites*, des *téphrites à olivine*, et des fragments d'une roche *lamprophyrique* riche en amphibole barkévicite qui rappelle certaines *camptonites*. Les basaltes, cristallins ou vitreux, n'offrent rien de particulier; les phonolites se rapportent à des types pétrographiques distincts récemment signalés par l'un de nous (¹). Les téphrites à olivine sont intéressantes, non seulement par leur composition minéralogique et chimique, mais encore par leur grand développement : de grandes coulées s'étendent entre les ouadi cités plus haut et le mont Télout que l'on doit considérer comme l'un des principaux points d'émission de ces déjections; d'autres pitons de l'Adrar paraissent également représenter des vestiges d'appareils plus ou moins démantelés.

La région volcanique de l'itinéraire de la Mission qui offre le plus grand développement s'étend entre Aguellal et l'ouad Tini, dans l'Aïr méridional; sur un parcours de plus de 150^{km}, ce sont des *volcans basaltiques* avec tout

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 413.

leur cortège de laves, de scories et de tufs de projection qui paraissent descendre des pics de Taguet et de Kombo, et de pics situés à l'est de ces derniers; puis on rencontre des produits analogues provenant du massif de l'Aggatène et du Diguellane. Ces volcans basaltiques sont d'âge récent si l'on en juge par la présence fréquente de cirques ou de cuvettes comme au sud du Diguellane et au puits d'Aourarene et que l'un de nous considère comme des cratères encore conservés.

Plus au sud, les plateaux de Ghraghar et de Tarhit sont couronnés par des *laves basaltiques;* ils ont été antérieurement parcourus par Barth qui en avait indiqué la structure géologique.

On abandonne là ces roches basaltiques pour rencontrer des roches de couleur claire, sans doute moins étendues en surface, mais offrant beaucoup plus d'intérêt au point de vue pétrographique.

La Mission a recueilli, dans l'ouad Aoudéras, un fragment d'une *phonolite à œgyrine* qui offre la plus grande analogie de composition et de structure avec celle de l'ouad Afara et un *trachyte à œgyrine* dont le métasilicate est très décomposé.

Enfin, au sud du lac Tchad, aux Hadjar El-Khemis et aux environs de Koussouri, se montrent des *rhyolites à œgyrine et riebeckite* déjà signalées par l'un de nous ([1]). Ces dernières roches, riches en alcalis, rapprochées des phonolites, des téphrites et des trachytes mentionnés ci-dessus, donnent, avec le granite à riebeckite de Zinder, et diverses autres roches décrites récemment par plusieurs auteurs, au Centre africain, un intérêt pétrographique tout particulier qui appelle l'attention des explorateurs futurs.

PHYSIQUE DU GLOBE. — M. **Paulin** adresse, de Grenoble, à la date du 29 avril, la dépêche suivante :

Sismographe Kilian-Paulin a enregistré aujourd'hui très forte secousse, direction nord-sud, $1^h 59^m 15^s$ matin, méridien de Paris.

La séance est levée à 3 heures trois quarts.

M. B.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXL, p. 46.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 1er mai 1905.

Traité pratique de Calorimétrie chimique, par M. Berthelot, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences; 2e édition, revue, corrigée et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1905; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Note sur une florule portlandienne des environs de Boulogne-sur-Mer, par MM. P. Fliche et R. Zeiller. Paris, au siège de la Société géologique de France, 1904; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, *Prince souverain de Monaco,* publiés sous sa direction avec le concours de M. Jules Richard; fascicule XXIX : *Mémoires océanographiques* (1re série), par J. Thoulet; avec 9 planches. Imprimerie de Monaco, 1905; 1 vol. in-4°.

Les tremblements de terre dans les Ardennes et les régions voisines, par J. Villette. Sedan, imp. E. Laroche, 1905; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. de Lapparent.)

A.-A. Parmentier (1737-1813), sa vie, son œuvre, hommages rendus à sa mémoire, par René Lapierre. Angers, imp. A. Budin et Cie, 1905; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Bulletin de la Société industrielle de Rouen; 33e année, n° 1, janvier et février 1905. Rouen, au siège de la Société; 1 fasc. in-4°.

Comptes rendus des séances de la quatorzième Conférence générale de l'Association géodésique internationale, réunie à Copenhague du 4 au 13 août 1903, rédigés par le Secrétaire perpétuel H.-G. Van de Sande Bakhuyzen; vol. II : *Rapports spéciaux;* avec 20 cartes et planches. Berlin, Georg Reimer, 1905; 1 vol. in-4°.

The astronomical and astrophysical Society of America; sixth meeting, Philadelphia, Pa., 1904, pub. by Frank-B. Littell. (Extr. de *Science*, n. s., vol. XXI, n° 533, p. 406-424, 17 mars 1905.) 1 fasc. in-8°.

Project for the Panama canal, by Lindon W. Bates; with general plans and profiles of the waterway, the regulation works and terminal harbors. s. l. 1905; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Plantae bogorienses exsiccatae, novae vel minus cognitae quae in horto botanico coluntur, auctore B.-P.-G. Hochreutiner, Dr Prof. Genevensi horti botanico Typis Instituti botanici bogoriensis, MCMIV. 1 fasc. in-4°.

Memoirs from the biological Laboratory of the Johns Hopkins University; t. V : *Selected morphological monographs.* Baltimore, 1903; 1 vol. in-4°.

The Johns Hopkins University Circular; 1904, nos 1-3, 5-8; 1905; nos 1-2. Baltimore, 1904-1905; 9 fasc. in-8°.

American Journal of Mathematics, edited by Frank Morely, with cooperation of Simon Newcomb, pub. under the auspices of the Johns Hopkins University; vol. XXVI, nos 1-4; vol. XXVII, no 1. Baltimore, 1904, 1905; 5 fasc. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 10 avril 1905.)

Note de M. *A. Lacroix,* Conclusions à tirer de l'étude des enclaves homœogènes pour la connaissance d'une province pétrographique. Santorin :

Page 973, ligne 14, *au lieu de* microlitiques, *lisez* miarolitiques.

Note de M. *Belzecki,* Sur l'équilibre d'élasticité des voûtes en arc de cercle :

Page 1018, dernière formule, *au lieu de*

$$R=\sum\left(A r^{m-2}-2B r^{m}-\frac{2\mathcal{A}}{r^{m}}+\frac{D}{r^{m+2}}\right)\cos(m\varphi)-C\left(\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r^2}\right)-C_1 \ln\frac{r}{r_0}$$

lisez

$$R=\sum\left(A r^{m-2}+\frac{m-2}{m+2}B r^{m}+\frac{m+2}{m-2}\frac{\mathcal{A}}{r^{m}}+\frac{D}{r^{m+2}}\right)\cos m\varphi-C\left(\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r^2}\right)-C_1 \ln\frac{r}{r_0}$$

Page 1019, première formule, *au lieu de*

$$\theta=-\frac{3}{2(\lambda+\mu)}\left(Br+\frac{\mathcal{E}}{r^{m}}\right)\cos m\varphi-\frac{1}{2(\lambda+\mu)}\left(\frac{2C}{r_0^2}+2C_1 \ln\frac{r}{r_0}+C_1\right),$$

lisez

$$\theta=-\frac{2}{\lambda+\mu}\left(\frac{Br^{m}}{m+2}-\frac{\mathcal{A}}{(m-2)r^{m}}\right)\cos(m\varphi)-\frac{1}{2(\lambda+\mu)}\left(\frac{2C}{r_0^2}+2C_1 \ln\frac{r}{r_0}+C_1\right),$$

Note de M. *F. Maignon,* Sur la présence normale de l'alcool et de l'acétone dans les tissus et liquides de l'organisme :

Page 1065, ligne 1, *au lieu de* chien âgé, *lisez* chiens âgés.

(Séance du 17 avril 1905.)

Page 1124, *au lieu de* Note de M. F. MAIGNAN, Production d'alcool et d'acétone par les muscles, *lisez* Note de M. F. MAIGNON, ...

(Séance du 25 avril 1905.)

Note de M. *P. Fliche,* Deux observations relatives à la flore des jeunes taillis :

Page 1129, note (1) et page 1132, ligne 2, *au lieu de* taillis sans futaie, *lisez* taillis sous futaie.